

T H E S E S
présentées à
LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS
pour obtenir
le TITRE de DOCTEUR D'UNIVERSITE

par **JEAN MEUREE**

Sujet de la 1^{ère} Thèse

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA REACTION
DE VARRENTRAPP**

Sujet de la 2^e Thèse

(PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE)
**DEVELOPPEMENTS RECENTS DE LA CHIMIE
DES PHOSPHINES**

Soutenues le 19 décembre 1970 devant la Commission
composée de : Président MM. A. KIRRMANN

Examineurs P. CADIOT
C. PAQUOT



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551501_0024

T H E S E S
présentées à
LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS
pour obtenir
le TITRE de DOCTEUR D'UNIVERSITE

par **JEAN MEUREE**

Sujet de la 1^{ère} Thèse

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA REACTION
DE VARRENTRAPP**

Sujet de la 2^e Thèse

(PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE)
**DEVELOPPEMENTS RECENTS DE LA CHIMIE
DES PHOSPHINES**

Soutenues le 19 décembre 1970 devant la Commission
composée de : Président MM. A. KIRRMANN

Examineurs P. CADIOT
C. PAQUOT



Nous tenons à exprimer notre respectueuse gratitude
envers M.M. les Professeurs KIRRMANN, CADIOT
et PAQUOT qui ont bien voulu juger notre travail.

Nous exprimons notre profonde reconnaissance

à Monsieur Paquot, Directeur Scientifique au Centre National de la Recherche Scientifique (C.N.R.S.), Directeur du Laboratoire de Lipochimie du C.N.R.S. qui a accepté de nous accueillir et de nous faire bénéficier de sa haute compétence.

Nous le remercions vivement pour les conseils incessants qu'il nous a prodigués et grâce auxquels nous avons pu réaliser nos travaux.

et

à Monsieur Loncin, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Agricoles et Alimentaires (E N S I A - Massy)-Paris et à l'Institut des Industries de Fermentation - Institut Meurice-Chimie (C E R I A - Bruxelles) pour l'aide précieuse qu'il nous a apportée dans la réalisation pratique de nos recherches. Nous tenons à lui manifester notre entier dévouement.

CHAPITRE I :

Historique de la réaction de Varrentrapp.

Ière partie -

Au siècle dernier, la solidification des corps gras liquides a été à l'origine de nombreux travaux.

C'est Varrentrapp en 1840 qui le premier a publié le procédé de fabrication de l'acide palmitique en partant de l'acide oléique (1).

De cette manière, l'obtention d'un corps gras solide pouvait servir à la fabrication de bougies.

Aussi, nous avons estimé intéressant de décrire le procédé de laboratoire et la fabrication industrielle appliqués alors.

Varrentrapp opérait de la façon suivante :

L'acide oléique est chauffé avec un léger excès de potasse caustique et quelques gouttes d'eau dans une capsule en argent.

La quantité d'acide oléique représente en poids le double de la quantité de potasse.

L'eau est ajoutée pour empêcher le mélange de trop s'échauffer.

La masse ne noircit pas et prend une coloration jaune-brun.

Il se produit un dégagement d'hydrogène qui dure jusqu'à ce que l'opération soit terminée.

On enlève rapidement du feu et jette la masse encore chaude dans l'eau qui dissout la potasse libre.

Si l'on n'emploie pas trop d'eau, le savon surnage sans se dissoudre.

On l'enlève et le dissout dans l'eau, sature de sel marin et décompose par l'acide chlorhydrique.

L'acide palmitique est purifié par cristallisation dans l'alcool. Würtz a signalé en 1873 que l'oléate de potasse ou de soude ou un mélange des deux chauffé vers 260° se convertit en palmitate et acétate de potasse (2).

La potasse ou la soude est utilisée en excès.

Il décrit un procédé industriel pouvant être résumé de la façon suivante :

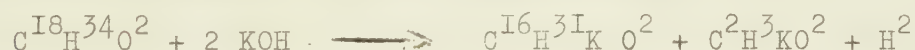
Pour 1 partie d'acide oléique, on utilise 2 parties de potasse sous forme de lessive marquant 36°. Le savon palmitique obtenu est dissous à chaud dans dix fois son poids d'eau et traité ensuite par un lait de chaux.

Le palmitate de chaux est décomposé par l'acide sulfurique tandis que les acides gras sont distillés à la vapeur d'eau surchauffée et exprimés.

Le rendement est d'environ 80 parties d'acide palmitique pour 100 parties d'acide oléique et on retrouve la majeure partie de l'alcool employé. Il reste de l'acide oléique non décomposé.

Pendant la réaction, la masse d'où se dégage l'hydrogène est lumineuse dans l'obscurité.

L'équation suivante rend compte de la réaction :



Würtz signale qu'outre l'acide acétique, on obtient de petites quantités d'acides gras supérieurs.

Conclusion -

Malheureusement, ce procédé fut abandonné pour plusieurs raisons dont les principales sont l'odeur rance des bougies et le dégagement d'hydrogène lors de la réaction constituant un grand danger (3).

A partir de ce moment, il y a peu de travaux relatifs à l'action des alcalis sur l'acide oléique. Le but industriel n'étant pas réalisé, l'intérêt de la réaction paraît théorique.

Il faut attendre les expériences d'Edmed en 1898 pour situer l'orientation nouvelle qui sera donnée à la réaction de Warrentrapp(4).

En étudiant l'action des alcalis sur l'acide oléique, il signale que depuis Warrentrapp, aucune fusion de l'acide oléique pur avec la potasse n'a été décrite. Il réalise ses essais dans un creuset de platine, sous gaz de houille, pour éviter l'oxydation atmosphérique. Les températures des 2 essais sont respectivement 250° à 280° et 280° plus élevée.

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant (en poids) :

	Acide oléique	Ac. Palmitique	Ac. acétique
I (250° à 280°)	2,50 g	3,83 g	0,26 g
		Théoriquement 3,60 g	Théoriquement 0,84 g
II (280° plus élevée)	2,50 g	3,25 g	3,25 g
		Théoriquement 3,60 g	Théoriquement 0,70 g

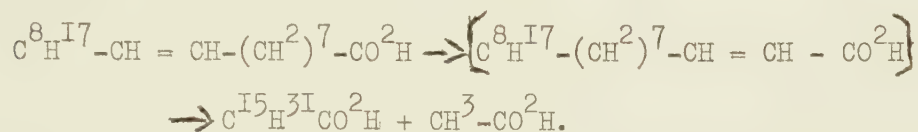
La réaction de Warrentrapp est facilitée par le carbonate de calcium et il est constaté que théoriquement la potasse se représente en même quantité qu'acide oléique de ce sel et que la présence d'acide oxalique est conservée dans la proportion de 1 %, supérieure à celle de l'acide acétique, donc, ce dernier représentant moins de 1 %.

L'action de la potasse sur l'acide palmitique dans les mêmes conditions a été étudiée et il a été trouvé qu'à la température de 250° à 280°, il ne se produit "pratiquement" pas d'action.

Les conclusions de Wagner en 1888 (5) selon lesquelles il y a , par action de l'eau et de l'oxygène atmosphérique, formation d'acide dihydroxystéarique puis par la potasse oxydation et réduction produisant un acide qui par hydrolyse donne les acides palmitique et acétique ont conduit Edmed à supposer que la double liaison migre du milieu de la chaîne vers les positions α , β par rapport au groupement carboxyle.

Farmer en 1942 (6) conclut, suite à des expériences non publiées, à la formation d'un mélange d'acides octadécénoïques isomères.

La double liaison se déplace de carbone en carbone tout le long de la chaîne dans une seule direction. Il représente la réaction de Varrentrapp de la manière suivante :



Suivant ses expériences, il constate la formation d'acide palmitique et d'acide acétique par scission de l'acide Δ_2 octadécénoïque formé.

L'équation proposée est fausse quant au nombre d'hydrogène.

Un travail sur l'isomérisation des esters d'acides insaturés a été publié par Blekkingh en 1957 (7). L'influence des alcalis sur l'acide oléique et l'oléate de méthyle a été étudiée. L'auteur utilise une solution d'alcali à 6,5 % dans le glycol ou le glycérol.

Ses essais ont lieu de 180° à 300° sous atmosphère d'azote.

Les résultats sont exprimés dans le tableau suivant :

				Ac.dicarboxyliques(môles %)			
	Alcali à 6,5 %	Temps en h.	T°	$\text{C}_{12}^{\text{=}}/\text{C}_{10}^{\text{=}}$	$\text{C}_9^{\text{=}}$	$\text{C}_8^{\text{=}}$	$\text{C}_7^{\text{=}}$
Oléate de méthyle	NaOH ds glycol	$\frac{1}{2}$	180°	-	93	7	-
	NaOH ds glycérol	$\frac{1}{2}$	240°	-	91	9	-
Acide oléique	NaOH ds glycérol	$\frac{1}{2}$	240°	-	94	6	-
	NaOH ds glycérol	$\frac{1}{2}$	260°-280°	-	93	7	-
Oléate de méthyle	NaOH ds glycérol	$\frac{1}{4}$	260°-280°	-	95	5	-
	NaOH + KOH	2	280°	4,5	82	13,5	-
	NaOH + KOH	$\frac{1}{2}$	290°-300°	4,5	85,5	10	-



Il démontre ainsi que seulement dans les 2 derniers cas, une migration très limitée a été observée.

Les résultats publiés par Roncero en 1959 concernent plus particulièrement les conditions expérimentales de la réaction de Varrentrapp (8).

Il réalise ses essais sans atmosphère inerte et précise la température maximale de 320° sous peine de former des produits secondaires.

Il procède à un mélange continu du milieu réactionnel au moyen d'une spatule en nickel et utilise un creuset en argent.

L'alcali utilisé est la potasse. Le temps de réaction varie de 30 à 60 minutes. La température optimale se situe à 280°.

L'auteur confirme que lors des fusions de l'acide oléique, de l'acide linoléique et de l'acide linolénique, on obtient respectivement de 1 l'acide palmitique et 1 môle d'acide acétique, de l'acide myristique et 2 môles d'acide acétique, de l'acide laurique et 3 môles d'acide acétique.

La même année, Ackman publie un travail sur les fusions alcalines de l'acide oléique avec la potasse en fonction du temps et de la température (9).

Les résultats sont exprimés en % en môles des diacides provenant de l'ozonolyse des produits de fusion et établis dans les tableaux suivants :

Fusion alcaline de l'acide oléique à 300° avec la potasse.

% môles diacides

Temps	C ₁₂	C ₁₁	C ₁₀	C ₉	C ₈	C ₇	C ₆	C ₅	C ₄	Total	% môles Ac. Palmitiq.
30'		0,8	13,1	42,6	11,7	2,3	1,4	0,3	0,7	72,9	~ 3
60'		0,9	9,9	1,5	7,9	2,2	1,4	1,1	1,5	39,9	15
90'		0,9	8,3	6,1	6,5	3,7	3,9	2,4	3,4	35,2	27
120'	0,4	1,6	7,9	7,9	8,1	3,1	2,1	1,2	2,7	31,4	35

Fusion alcaline de l'acide oléique pendant 30' avec la potasse

T°	% môles diacides										Ac. Palmt.
	C _{I2}	C _{II}	C _{IO}	C ₉	C ₈	C ₇	C ₆	C ₅	C ₄	Total	
260°				55,3	1,9	1,8	0,5	0,8	1,3	61,6	
280°			6,8	41,9	6,2	1,0	0,5	0,3	0,5	57,2	
300°		0,8	13,1	42,6	11,7	2,3	1,4	0,3	0,7	72,9	~ 3
320°	0,7	1,8	18,7	24,7	15,0	2,8	1,4	1,0	1,0	67,1	~ 40
360°	0,4	8,7	7,7	6,7	4,7	1,4	0,6	0,3		30,5	
380°	0,06	1,3	5,1	2,3	0,43	0,08	0,006	0,04	0,09	7,5	

Fusion de l'acide oléique avec KO₂

à 260° pendant 5 heures										% môles diacides	
C _{I2}	C _{II}	C _{IO}	C ₉	C ₈	C ₇	C ₆	C ₅	C ₄	Total	Ac. Palm.	
	0,5	6,4	42,3	9,9	3	0,4	0,5	0,8	65,0		

à 360° pendant 60'										% môles diacides	
5,5	5,5	3,8	1,9						16,7	80,85	

L'auteur estime que le fait de travailler en atmosphère inerte ou à l'air peut faire varier les rendements de 80% à 50% ou moins.

Il constate la formation de tous les acides octadécéniques isomères depuis Δ_4 jusque Δ_{12} . Les autres acides n'ont pas été trouvés à l'analyse.



Il estime que la double liaison migre initialement de manière égale dans les 2 directions, contrairement à l'opinion de Farmer, et que le groupement carboxyle n'exerce pas directement d'influence pendant les premiers stades de la réaction.

Il signale que la spectrophotométrie infra-rouge des produits de fusion montre que la proportion d'acides octadécénoïques de configuration trans augmente avec le temps de réaction depuis 0 jusqu'à 65 %.

D'autre part, dans les produits de fusion, il y a environ 5 mûles % d'acides insaturés et de polymères insaturés ainsi que de l'acide stéarique ($\simeq 1$ %). Cette présence d'acide stéarique ainsi que celle de l'acide caproïque semblent provenir, selon Ackman, du fait que l'acide oléique de départ contient des traces d'acide linoléique et stéarique.

Il a réalisé les fusions alcalines de l'acide hydroxystéarique et de l'acide β hydroxybutyrique et a obtenu respectivement les acides palmitique et acétique. Il est aussi utile de signaler que Werber en 1952 a obtenu 2.3 % d'acide cyclohexane carboxylique par fusion alcaline de l'acide cyclohexèncarboxylique (10).

Conclusions.

Les résultats publiés par Edmed. précisent des conditions expérimentales pour une meilleure réalisation de la réaction de Varrentrapp.

Les conclusions de Farmer sont d'ordre général puisqu'elles portent sur les mécanismes réactionnels dans les systèmes éthyléniques. La fusion de l'acide oléique est comparée à d'autres réactions et le déplacement de sa double liaison à celui des diènes. Les résultats expérimentaux de l'auteur n'ont pas été publiés.

Blekkingh démontre que dans 2 cas seulement une migration très limitée a été observée. Les conclusions négatives portent sur des essais trop peu nombreux pour être significatives. D'ailleurs, elles ont été infirmées par les travaux antérieurs et postérieurs à leur parution.

Rencers, précise comme Edmed les conditions optimales pour réaliser l'expérience mais confirme le mode opératoire donné par Varrentrapp.

Les résultats publiés par Ackman permettent de tirer les conclusions suivantes : l'auteur travaille avec la potasse uniquement. Il n'y a pas de résultats comparatifs avec la soude.

La fusion à 360° pendant 1 heure donne 80-85% d'acide palmitique. Après coupure, la proportion d'acide azélaïque varie de 42,6 % après 30' à 7,9% après 2 heures à 300° tandis qu'à 260° , cette proportion varie seulement de 55,3 % après 30' à 42,3 % après 5 heures. Les expériences ont été réalisées seulement à 300° en fonction du temps.

Un seul essai - à 360° pendant 1 heure - conclut à la formation de 85% d'acide palmitique qui est égale à celle obtenue par Varrentrapp à la température de 260° .

2ème partie.Isomérisation de l'acide oléique.

L'acide iso-oléique a été préparé par Saytzeff en 1888 (11). Jegorow en 1912 (12) le prépare de la même manière et lui attribue la formule $\text{CH}^3(\text{CH}^2)^6 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}^2)^8 - \text{COOH}$.

Pour Lewkowitsch (13), cet acide est aussi formé lors de la réduction catalytique de l'acide oléique sous certaines conditions spécialement si la poudre de cuivre est utilisée comme catalyseur.

Selon l'auteur, cette fonction constitue la première étape dans l'hydrogénation de l'acide oléique, la double liaison étant forcée de migrer du centre vers l'extrémité de la chaîne. L'acide iso-oléique serait plus rapidement hydrogéné que l'acide oléique.

Moore en 1919 a fait une étude comparative de l'action du nickel et du palladium sur l'acide oléique (14).

Il constate que l'acide oléique ou son ester chauffé en présence de ces 2 catalyseurs en l'absence d'hydrogène ne subit pas d'isomérisation. Les résultats de ses expériences sont les suivants :

		% en acide iso-oléique
Nickel en présence d'hydrogène	140°	22,0
	185°	36,0
	240°	42,0

A 180°, la comparaison entre le nickel et le palladium s'établit comme suit :

	% en acide iso-oléique
Nickel en présence d'hydrogène	21,5 %
palladium en présence d'hydrogène	49,0 %

Par coupure oxydante au moyen de l'ozone, il a été constaté que la migration de la double liaison a lieu vers les positions 10 et 11.

Hilditch et Vidyarthi en 1928 ont étudié les produits de l'hydrogénation partielle de l'oléate de méthyle (15).

Après coupure oxydante au moyen du permanganate de potassium en poudre et de l'acétone, ils obtiennent les résultats suivants :

à 114 - 118° 93 g. d'oléate de méthyle partiellement hydrogéné donnent après coupure 29 g. de stéarate de méthyle, 23 g. d'acides monocarboxyliques et 38 g. d'acides dicarboxyliques.

à 217-220° 115 g. d'oléate de méthyle partiellement hydrogéné donnent après coupure 39,4 g. de stéarate de méthyle, 34 g. d'acides monocarboxyliques et 41 g. d'acides dicarboxyliques.

On constate que les résultats à 114-118° exprimés par rapport à 115 g. de départ donnent 28 g.4 d'acides monocarboxyliques et 47 g. d'acides dicarboxyliques.

L'hydrogénation partielle à température plus élevée donne un % d'acides monocarboxyliques plus élevé et un % d'acides dicarboxyliques plus bas.

La mise en évidence de 2 formes isomères $\Delta^{8:9}$ et $\Delta^{10:11}$ des acides octadécénoïques a été obtenue et on obtient un mélange d'acides dans lesquels la double liaison est adjacente à la position qu'elle occupait dans le produit de départ.

Allen et Kiess en 1955 ont étudié les isomérisations produites durant l'hydrogénation des acides oléique, élaïdique et de l'oléate de méthyle (16).

Ils constatent que les quantités d'acides 8 et 10 octadécénoïques ont été trouvées pratiquement égales aux quantités d'acides 7 et 11 octadécénoïques.

Les conditions d'expérience de l'hydrogénation influencent la position des isomères.

Les résultats trouvés à 150° sous faible pression sont différents de ceux trouvés à 200° à la pression atmosphérique.

Les auteurs suggèrent un équilibre entre les différents isomères qui peut s'expliquer par l'addition d'un atome d'hydrogène à un carbone de la double liaison suivie de l'élimination de l'hydrogène pour reformer une double liaison.

Blekkingh en 1957 a déterminé l'influence du platine et du palladium durant l'hydrogénation de l'oléate de méthyle (7).

Ses résultats sont consignés dans le tableau suivant :

en moles acides dicarboxyliques										
	Temps en H	T°	C ₁₃	C ₁₂	C ₁₁	C ₁₀	C ₉	C ₈	C ₇	C ₆
Pt	1/4	20-25°				5,5	80	11,5		
	1/2	"				9,0	61	16	4	
	"	"			4,5	18,0	46,5	20	3	
	4	"	2,7	6,5	7,0	23,0	37	23	5,5	
Pd (0,2%)	4	100°	31,0	8,0	8,0	11,0	10	13	5	13

L'auteur signale qu'une formation d'isomères a lieu même sans hydrogénation.

Paquot en 1967 a constaté une migration de la double liaison par l'action de AlCl_3 sur l'oléate de méthyle (I7).

L'auteur a observé, en outre, une polymérisation, l'isomérisation du squelette hydrocarboné avec formation de composés ramifiés ainsi qu'une coupure des chaînes hydrocarbonées, en particulier de celles des polymères.

Il constate également que la température de réaction a une influence sensible lorsque la temps de réaction est long.

Conclusions -

Les différents travaux concernant l'isomérisation de l'acide oléique ou de l'oléate de méthyle par l'action des catalyseurs métalliques, démontrant que cette isomérisation est très faible puisqu'elle est limitée aux positions adjacentes et qu'elle n'a lieu qu'en présence d'hydrogène.

Blekkingh, par contre, constate que l'isomérisation sous l'action de métaux catalyseurs peut être importante notamment dans le cas du palladium.

Le point important est qu'il constate que l'isomérisation se produit également en l'absence d'hydrogène.

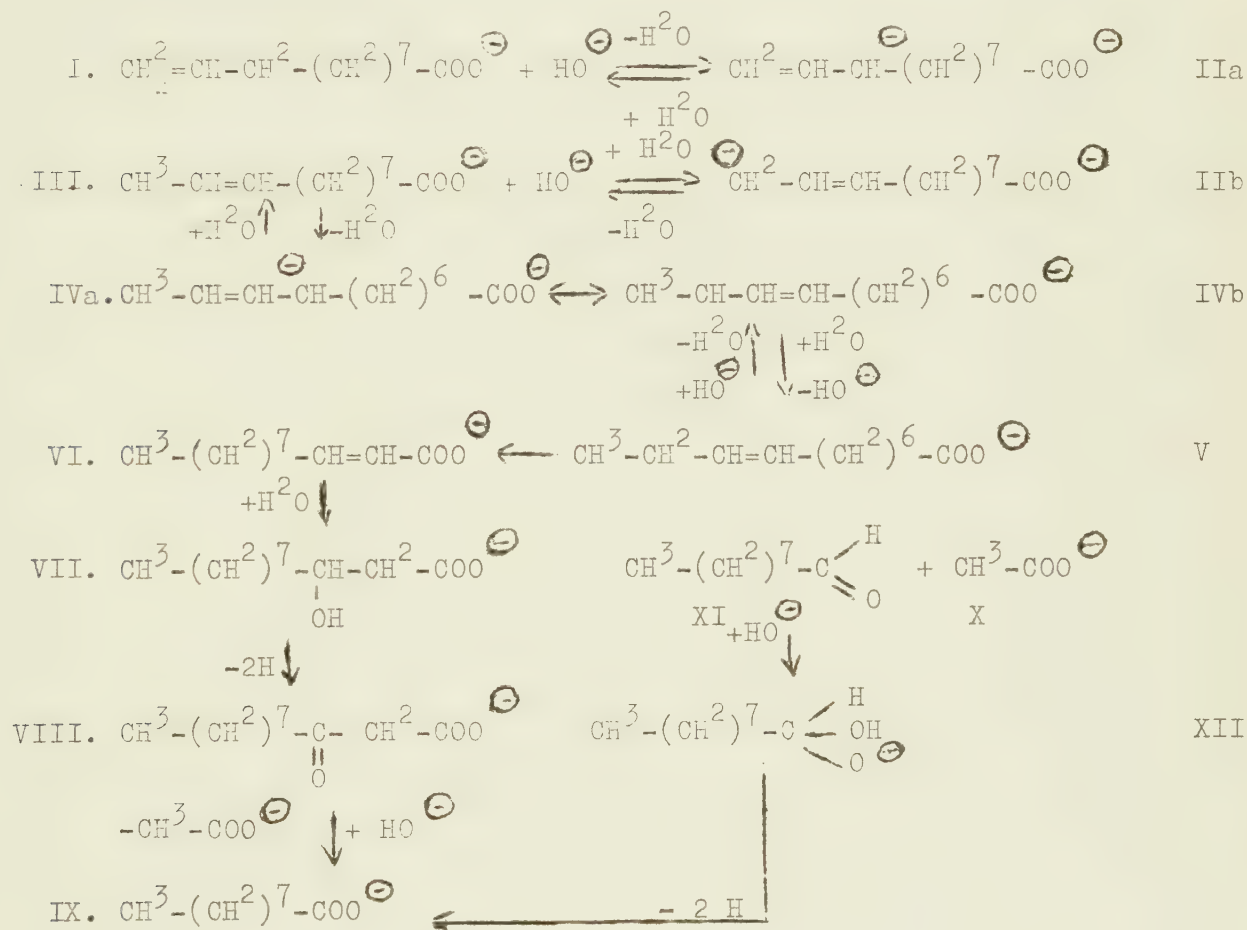
Bien que l'isomérisation constatée par Paquot se fasse en l'absence d'hydrogène, ce fait n'est pas à rapporter avec les constatations de Blekkingh. Le chlorure d'aluminium, étant un acide de Lewis, n'agit pas comme un simple catalyseur métallique.

3ème partie -Mécanisme de la réaction de Varrentrapp.

Différents auteurs ont tenté d'expliquer le mécanisme de la réaction de Varrentrapp.

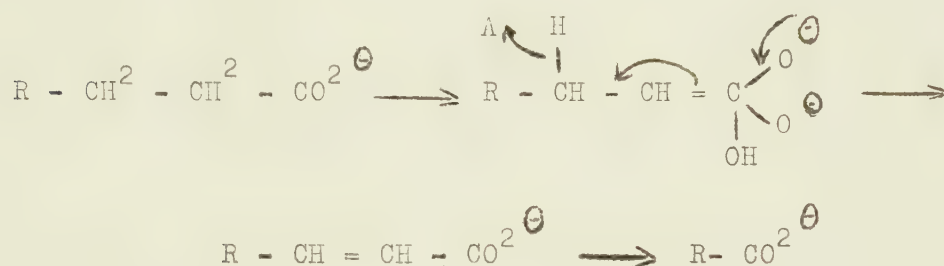
Les travaux de Chuit en 1926 et de Luttringhaus en 1958 (19) ont considéré la fusion alcaline de l'acide un decèn-10 oïque.

Le mécanisme suivant est proposé :



L'auteur signale que les produits de fusion montrent la présence (5 mol. %) d'un acide saturé avec 2 carbones de moins que le produit principal.

Ce fait semblerait dû à une lente deshydrogénation initiale entraînant le transfert d'un ion hydrogène vers un accepteur, suivi d'une rapide fussion de l'acide α β éthylénique résultant.



CHAPITRE II :

Vue d'ensemble sur le travail effectué.

Moyens mis en oeuvre.

Nous nous sommes proposés d'étudier l'influence de différents facteurs susceptibles de provoquer le déplacement de la double liaison. Ainsi, l'action comparative des hydroxydes de lithium, sodium et potassium a été étudiée en milieu aqueux ou non.

Nous avons, dans le premier cas, utilisé des solutions d'alcalis 10 N de manière à pouvoir lors des essais en fonction de la concentration en alcali, avoir au minimum 20% d'eau.

Toutefois, pour l'hydroxyde de lithium dont la solubilité n'est que d'environ 7% nous n'avons réalisé que les fusions sèches. Cette action des alcalis dilués ou non a été étudiée en fonction des 3 variables : concentration, température et temps.

On a également complété cette influence des différents facteurs par la variable pression qui a été étudiée sur les fusions et les solutions.

Nous avons réalisé ces essais à la pression de 150 kg/cm² sous atmosphère d'azote dans un réacteur conçu spécialement pour notre travail.

Lorsque la conclusion déterminant le choix des fusions sèches a été établie ainsi que le choix de la concentration, nous avons réalisé les fusions alcalines en fonction de la température et du temps.

Dans le présent travail, il ne s'agit pas, à proprement parler, de fusions alcalines. En effet, l'acide oléique n'est pas ajouté à l'alcali fondu.

C'est le mélange acide oléique-alcali qui est chauffé soit l'oléate alcalin.

Tous les travaux depuis et y compris celui de Varrentrapp ont toujours concerné un mélange se transformant en savon qui est ensuite chauffé.

Néanmoins, il a toujours été fait mention de fusion alcaline et pour cette raison nous avons continué à l'utiliser.

Nos essais visent donc à étudier le comportement thermique de savons.

Réalisation des essais.

$\frac{1}{100^e}$ de môle d'acide oléique est ajouté à la quantité d'alcali correspondante ($\frac{1}{100^e}$ de môle). La réaction de Varrentrapp exigeant théoriquement 2 môles, nous avons travaillé avec 40%, 100% et 300% d'excès soit 2, 3, 4 et 8 môles d'alcali.

Le centième de ces quantités molaires a donc été utilisé.

Le mélange a été chauffé dans un creuset pour les essais au four à moufle balayé par un courant d'azote.

Pour les essais au réacteur, nous avons utilisé un godet en pyrex. Après chauffage à la température et pendant le temps donné, l'échantillon est analysé d'abord à l'état brut puis après coupure oxydante. Ceci pour déterminer la position de la double liaison par l'étude des monoacides de coupure.

Dans le premier cas 1 g. d'échantillon est dissous dans l'eau distillée (100 cc), saturé par NaCl, traité par HCl 5 N et l'acide gras ainsi libéré est extrait à l'oxyde d'éthyle.

Dans le second cas, il est procédé à la coupure oxydante par le mélange périodate-permanganate dont le mode opératoire est décrit au chapitre VI. On obtient également après traitement par HCl 5 N et extraction à l'oxyde d'éthyle, l'acide gras.

Dans les 2 cas, la solution étherée d'acide gras est évaporée à sec. L'acide gras ainsi obtenu est transformé en ester méthylique au moyen du méthanol et de l'acide para-toluène-sulfonique.

La solution d'ester est traitée par le chloroforme et l'eau ensuite. On évapore la solution chloroformique séparée et l'échantillon peut être analysé par la chromatographie en phase gazeuse.

Lors des extractions, après coupure oxydante, un pourcentage important de diacides se solubilise dans la phase aqueuse. Si on considère les résultats en fonction des diacides, ils représentent en fait des quantités inférieures, à celles se trouvant réellement dans l'échantillon.

La solubilité partielle des diacides et la possibilité de comparaison des résultats du produit brut et du produit coupé sont les 2 raisons essentielles qui nous ont déterminés à faire le choix des monoacides.

L'évaporation de la solution étherée d'acide gras a lieu à une température d'eau d'un évaporateur rotatif ne dépassant pas 15°. De cette manière, il y a réduction au minimum des pertes en acide pélargonique.

Les chromatogrammes obtenus donnent, par la méthode de triangulation, les % en poids des esters méthyliques d'acides gras présents dans l'échantillon.

Ces résultats sont ensuite exprimés en mûles %.

L'acide oléique utilisé pour les essais provient des stéarinerie
Dubois. Ce produit commercial nous a donné la composition suivante :

Produit brut

	en poids	en mûles
Acide C ₁₈ =	88,3	88,0
Acide linoléique	7,8	7,7
Acide palmitoléique	2,6	2,8
Acide palmitique	1,3	1,5

La présence d'acide linoléique gêne l'interprétation des résultats car il faut tenir compte de sa transformation en acide myristique. En effet, dans l'acide oléique utilisé pour l'expérience, il y a 7,8 g. % d'acide linoléique pouvant par fusion alcaline donner

$$\frac{278}{318} \times \frac{7,8}{100} = 6,3 \text{ g. d'acide myristique pour } 100 \text{ g. d'acide C}_{18} =$$

Par exemple, la fusion alcaline de l'acide oléique avec KOH à 320° pendant 2 heures, nous montre que 85% d'acide C₁₈= se sont transformés par l'analyse du produit brut.

Parmi les produits obtenus, il y a 31,5g. d'acide palmitique et 18,9 g. % d'acide myristique.

En réalité, il y a donc 18,9 - 6,3 = 12,6 % d'acide myristique provenant de la fusion de l'acide oléique pur, en admettant que tout l'acide linoléique a été transformé en acide myristique.

B) Chromatographie des monoacides de coupure.Résultat du chromatogramme, par triangulation :

en poids 39,8 % de pélargonate de méthyle (C_9 Me)
P.M. = 172
10,7 % de myristate de méthyle (C_{14} Me)
P.M. = 242
12,0 % de pentadecanoate de méthyle (C_{15} Me)
P.M. = 256
37,5 % de palmitate de méthyle (C_{16} Me)
P.M. = 270

Pour 100 g. du mélange des monoacides de coupure,
on a :

C_9 Me	: 39,8 g. soit	$\frac{39,8}{172} = 0,231$	Mol
C_{14} Me	: 10,7 g. soit	$\frac{10,7}{242} = 0,043$	Mol
C_{15} Me	: 12,0 g. soit	$\frac{12,0}{256} = 0,049$	Mol.
C_{16} Me	: 37,5 g. soit	$\frac{37,5}{270} = 0,138$	Mol

	Total	0,461	Mol.

Les % en molécules sont par suite :

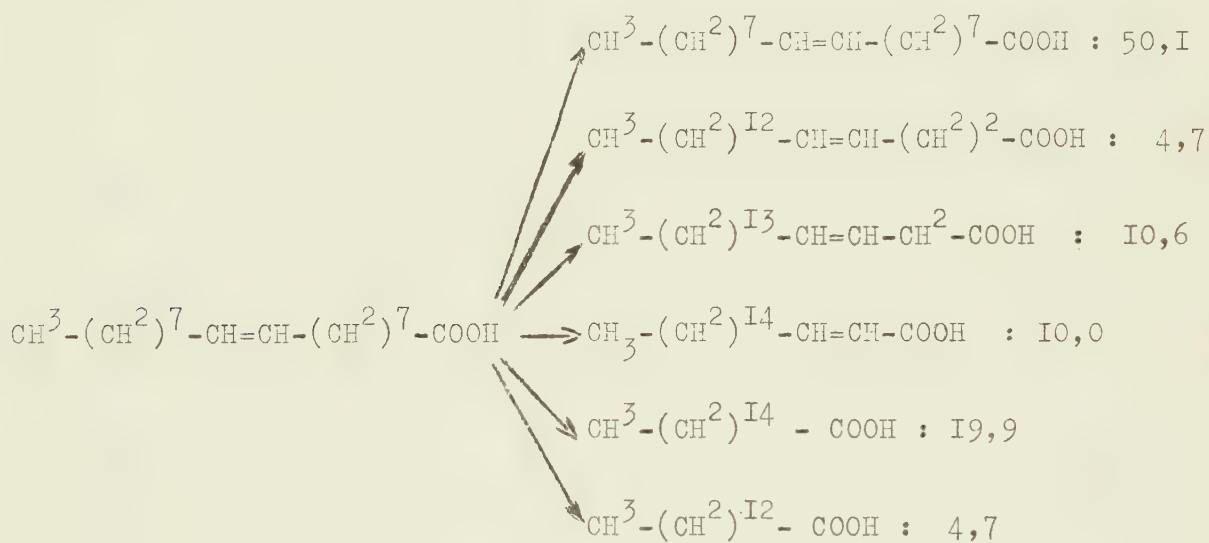
C_9 Me	= $\frac{0,231 \times 100}{0,461} = 50,1$	%
C_{14} Me	= $\frac{0,043 \times 100}{0,461} = 9,4$	%
C_{15} Me	= $\frac{0,049 \times 100}{0,461} = 10,6$	%
C_{16} Me	= $\frac{0,138 \times 100}{0,461} = 29,9$	%

Pour C_{16} Me sur 29,9 % , 19,9 % étaient présents dans le produit brut, donc 10,0 % ont pris naissance par coupure.

Pour C_{14} Me sur 9,4 % , 4,7 % étaient présents dans le produit brut, donc 4,7 % ont pris naissance par coupure.

C) Conclusion.

La réaction a donné, pour 100 chaînes oléiques de départ



C H A P I T R E I I I : =====

Résultats expérimentaux obtenus à partir d'acide oléique commercial.
=====

Comportement de l'acide oléique chauffé à 260° et à 320° pendant 30'
sous atmosphère d'azote.

produit brut	260°		320°	
	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles
C ₁₆ Me	1,5	1,7	1,6	1,8
C ₁₆ =Me	3,0	3,3	2,9	3,2
C ₁₇ =Me	0,8	0,8	0,9	1,0
C ₁₈ =Me	85,8	85,3	86,6	86,7
C ₁₈ =Me	8,9	8,9	8,0	7,3

Monoacides de coupure

C ₆ Me	3,9	5,0	4,1	5,3
C ₇ Me	7,2	8,5	7,1	8,3
C ₈ Me	4,4	4,8	8,9	9,5
C ₉ Me	79,3	78,3	70,9	69,6
C ₁₀ Me	1,0	0,8	6,0	5,4
C ₁₆ Me	4,2	2,6	3,0	1,9

Cet essai prouve que l'acide linoléique n'est touché qu'en présence de KOH.

C₆Me provient de l'acide linoléique non isomérisé.



La réaction a donné pour 100 chaînes oléiques de départ :

à 260°

$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^7-\text{COOH}$	78,3
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^8-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^6-\text{COOH}$	0,8
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^6-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^8-\text{COOH}$	4,8
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^5-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^9-\text{COOH}$	8,5
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^4-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^{10}-\text{COOH}$	5,0
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	0,9
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{COOH}$	1,7
	100,0

à 320°

$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^7-\text{COOH}$	69,6
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^8-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^6-\text{COOH}$	5,4
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^6-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^8-\text{COOH}$	9,5
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^5-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^9-\text{COOH}$	8,3
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^4-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^{10}-\text{COOH}$	5,3
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	0,1
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{COOH}$	1,8
	100,0

Conclusions (Ac. oléique chauffé seul) -

A 260° et 320°, le produit brut ne donne pratiquement pas de différence de composition.

Il reste environ 85% d'acide insaturé en C_{18} .

Par contre, les monoacides de coupure montrent que si la proportion de C_9 Me passe de 78,3% à 260° à 69,6 % à 320°, les quantités de C_8 Me et de C_{10} Me augmentent.

C_8 Me varie de 4,8% à 9,5 % et C_{10} Me varie de 0,8 % à 5,4 %.

Ceci démontre que l'influence de la température seule détermine une migration de la double liaison aux positions voisines soit dans les 2 sens.

Comme nous l'avons signalé, ce n'est pas l'acide C_{18} chauffé seul dans lequel serait ajouté l'alcali fondu ou vice versa mais bien, dans tous nos essais, de l'oléate de soude ou de potasse avec excès d'alcali, le tout exécuté extemporanément.

Nous nous proposons dans les essais suivants de déterminer la différence de comportement de l'acide oléique chauffé avec KOH et NaOH soit en atmosphère d'azote, soit à l'air atmosphérique à la température de 260° pendant 30 minutes.

Fusion de l'acide oléique avec KOH et NaOH à 260° pendant 30 minutes
en atmosphère d'azote.

260° 30' NaOH (8 mûles)			260° KOH (8 mûles)	
<u>Produit brut</u>				
	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles
$\angle C_{14}$	1,0	1,5	1,2	1,6
C_{14}	0,6	0,6	0,8	0,9
C_{16}	1,9	2,1	1,7	1,7
$C_{16}^=$	5,0	5,4	3,7	3,8
$C_{17}^=$	2,5	2,5	1,3	1,3
$C_{18}^=$	89,0	87,9	91,3	90,7

Monoacides de coupure

C_6	3,5	4,9	0,9	1,4
C_7	9,2	11,6	3,1	4,4
C_8	9,2	10,6	6,7	8,6
C_9	45,8	48,6	31,4	37,3
C_{10}	1,8	1,7	6,3	6,8
C_{11}	-	-	1,5	1,5
C_{12}	3,5	3,0	1,1	1,0
C_{13}	-	-	0,4	0,4
C_{14}	9,5	7,1	20,5	17,2
C_{15}	-	-	1,6	1,3
C_{16}	18,5	12,5	26,5	20,1

La réaction a donné pour 100 chaînes oléiques de départ :

	NaOH	KOH
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^7-\text{COOH}$	43,6	37,3
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^8-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^6-\text{COOH}$	1,7	6,8
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^6-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^8-\text{COOH}$	10,6	8,6
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^9-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^5-\text{COOH}$	-	1,5
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^5-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^9-\text{COOH}$	11,6	4,4
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{10}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^4-\text{COOH}$	3,0	1,0
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^4-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^{10}-\text{COOH}$	4,9	1,4
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{11}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^3-\text{COOH}$	-	0,4
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^2-\text{COOH}$	6,5	16,3
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{13}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}^2-\text{COOH}$	1,1	1,3
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	10,4	18,4
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{COOH}$	2,1	1,7
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{COOH}$	0,6	0,9
	100,0	100,0

Fusion de l'acide oléique avec KOH et NaOH à 260° pendant 30 minutes
à l'air atmosphérique.

NaOH (8 mûles soit 300 % excès)			KOH (8 mûles soit 300 % excès)	
<u>Produit brut</u>				
	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles
C _{I4}	1,9	2,3	6,8	7,9
C _{I5}	-	-	1,0	1,1
C _{I6}	2,7	3,0	32,5	34,3
C _{I6} ⁼	5,2	5,7	3,1	3,3
C _{I7} ⁼	3,5	3,7	1,3	1,3
C _{I8}	0,7	0,7	-	-
C _{I8} ⁼	86,0	84,6	55,5	52,1

Monoacides de coupure

C ₅	-	-	0,2	0,4
C ₆	1,3	1,8	1,3	2,3
C ₇	6,8	8,3	2,8	4,5
C ₈	15,0	16,8	5,6	8,3
C ₉	53,0	54,8	6,6	9,0
C _{I0}	6,8	6,4	4,7	5,8
C _{I1}	1,0	0,9	1,9	2,2
C _{I2}	-	-	1,0	1,1
C _{I3}	-	-	0,5	0,5
C _{I4}	5,3	3,9	6,6	6,3
C _{I5}	-	-	1,1	1,0
C _{I6}	10,8	7,1	67,8	58,6

La réaction a donné pour 100 chaînes oléiques de départ :

	NaOH	KOH
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^7-\text{COOH}$	54,8	9,0
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^8-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^6-\text{COOH}$	6,4	5,8
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^6-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^8-\text{COOH}$	16,8	8,3
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^9-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^5-\text{COOH}$	0,9	2,2
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^5-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^9-\text{COOH}$	8,3	4,5
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{10}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^4-\text{COOH}$	-	1,1
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^4-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^{10}-\text{COOH}$	1,8	2,3
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{11}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^3-\text{COOH}$	-	0,5
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^2-\text{COOH}$	1,6	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	4,1	24,3
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{COOH}$	3,0	34,3
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{13}-\text{COOH}$	-	1,0
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{COOH}$	2,3	6,3
	100,0	100,0

Conclusions.a) en atmosphère d'azote :

Le produit brut donne des compositions pratiquement équivalentes pour les essais avec NaOH et KOH.

Les monoacides de coupure montrent qu'une proportion élevée d'acide myristique et palmitique ont pris naissance, indiquant une forte isomérisation.

Cette proportion est plus élevée avec KOH.

Non seulement les acides en C_{14} et C_{16} augmentent mais également les acides en C_7 et C_8 .

b) à l'air atmosphérique :

Le produit brut donne également peu de différence pour les essais avec NaOH et KOH.

Les monoacides de coupure confirment la proportion élevée d'acide myristique et d'acide palmitique.

Concernant ce dernier, avec KOH, elle est beaucoup plus importante que dans l'essai en atmosphérique inerte mais on constate d'autre part que la quantité d'acide myristique diminue.

Résultats comparatifs des traitements de l'acide oléique par
KOH 10 N et NaOH 10 N, KOH et NaOH.

Le travail de Varrentrapp indique la proportion d'acide oléique double en poids par rapport à la quantité de potasse employée.

L'auteur a donc utilisé pour 1 môle d'acide oléique, environ 3 môles de potasse.

Nos essais ont été réalisés respectivement avec 40 %, 100 %, 300 % d'excès par rapport à la quantité de potasse ou de soude théoriquement nécessaire, c'est-à-dire 2 môles.

Ces pourcentages représentent donc en môles 2,8 ; 4 ; 8 d'alcali pour 1 môle d'acide oléique.

Nous nous proposons, dans les essais suivants, de déterminer l'influence des facteurs suivants : la concentration en alcali, la présence d'eau et la température.

Résultats du traitement par NaOH solution 10 N

260° 30'

<u>Produit Brut</u>	<u>Excès de 40 %</u>		<u>100 %</u>		<u>300 %</u>	
	% en poids	% en môles	% en poids	% en môles	% en poids	% en môles
C _{I2}	-	-	3,6	5,0	-	-
C _{I4}	-	-	1,0	1,2	-	-
C _{I6}	1,8	2,0	2,9	3,2	4,1	4,5
C _{I6} =	3,9	4,3	4,5	5,1	7,5	8,3
C _{I7}	-	-	2,5	2,3	-	-
C _{I7} =	1,7	1,8	-	-	2,0	2,1
C _{I8} =	92,6	91,9	85,5	83,2	86,4	85,1

Monoacides de coupure

C ₆	0,2	0,3	1,4	1,8	0,4	0,5
C ₇	5,4	6,3	7,5	9,0	2,1	2,6
C ₈	11,2	12,0	9,5	10,4	10,4	11,8
C ₉	79,7	78,7	71,1	71,3	69,0	72,1
C _{I0}	1,7	1,5	2,0	1,8	2,1	2,0
C _{I2}	-	-	0,6	0,5	0,4	0,3
C _{I4}	-	-	2,3	1,6	2,2	1,6
C _{I5}	-	-	-	-	1,0	0,7
C _{I6}	1,8	1,2	5,6	3,6	12,4	8,4

La réaction a donné pour 100 chaînes oléiques de départ :

alcali	excès 40%	excès 100%	excès 300 %
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^7-\text{COOH}$	78,7	71,3	72,1
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^8-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^6-\text{COOH}$	1,5	1,8	2,0
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^6-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^8-\text{COOH}$	12,0	10,4	11,8
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^5-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^9-\text{COOH}$	6,3	9,0	2,6
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{10}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^4-\text{COOH}$	-	-	0,3
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^4-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^{10}-\text{COOH}$	0,3	1,8	0,5
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^2-\text{COOH}$	-	0,4	1,6
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{13}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}^2-\text{COOH}$	-	-	0,7
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	-	0,4	3,9
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{COOH}$	1,2	3,2	4,5
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{COOH}$	-	1,2	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{10}-\text{COOH}$	-	0,5	-
	100,0	100,0	100,0

Résultats du traitement par NaOH solution 10 N.

320° 30'

<u>Produit brut</u>	(2,8 mûles) Excès de 40 %		(4 mûles) 100 %		(8 mûles) 300 %	
	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles
C _{I2}						
C _{I4}	1,5	1,9	1,9	2,3	6,9	8,2
C _{I6}	1,9	2,1	2,5	2,8	6,5	7,0
C _{I6} ⁼	2,7	3,0	5,1	5,6	11,2	12,1
C _{I7}						
C _{I7} ⁼	2,8	2,9	2,6	2,7	2,9	3,0
C _{I8} ⁼	91,1	90,1	87,9	86,6	72,5	69,7

Monoacides de coupure

C ₆	1,1	1,5	0,9	1,2	-	-
C ₇	8,0	9,7	4,5	5,6	-	-
C ₈	8,9	9,9	8,6	9,8	4,8	6,0
C ₉	62,9	64,4	59,4	62,5	49,0	56,6
C _{I0}	5,4	5,1	8,1	7,8	4,8	5,1
C _{I1}	0,8	0,7	2,2	2,0	1,6	1,6
C _{I2}	0,8	0,6	1,1	0,9	1,2	1,1
C _{I4}	2,6	1,9	8,1	6,0	13,8	11,3
C _{I6}	9,5	6,2	6,3	4,2	24,8	18,3

La réaction a donné pour 100 chaînes oléiques de départ :

	excès de 40 %	excès de 100 %	excès de 300 %
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^7-\text{COOH}$	64,4	62,5	56,6
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^8-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^6-\text{COOH}$	5,1	7,8	5,1
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^6-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^8-\text{COOH}$	9,9	9,8	6,0
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^9-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^5-\text{COOH}$	0,7	2,0	1,6
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^5-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^9-\text{COOH}$	9,7	5,6	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{10}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^4-\text{COOH}$	0,6	0,9	1,1
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^4-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^{10}-\text{COOH}$	1,5	1,2	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^2-\text{COOH}$	-	3,7	3,1
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	4,1	1,4	11,3
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{COOH}$	2,1	2,8	7,0
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{COOH}$	1,9	2,3	8,2
	100,0	100,0	100,0

Résultats du traitement par NaOH (fusions)

260°30'

<u>Produit brut</u>	excès de 40 %		100 %		300 %	
	% en poids	% en môles	% en poids	% en môles	% en poids	% en môles
C _{I2}	-	-	-	-	-	-
C _{I4}	-	-	-	-	0,6	0,6
C _{I6iso}	0,4	1,2	-	-	-	-
C _{I6}	1,2	1,3	3,3	3,7	1,9	2,1
C _{I6=}	2,6	2,9	2,2	2,4	5,0	5,4
C _{I7=}	1,8	1,9	-	-	2,5	2,5
C _{I8=}	92,3	91,1	94,5	93,9	89,0	87,9
>C _{I8=}	1,7	1,6	-	-	-	-

Monoacides de coupure

C ₅			1,3	1,9	-	-
C ₆	0,9	1,2	6,3	8,9	3,5	4,9
C ₇	6,3	7,8	8,3	10,6	9,2	11,6
C ₈	9,0	10,2	7,5	8,8	9,2	10,6
C ₉	63,1	65,8	36,1	38,8	45,8	48,2
C _{I0}	2,7	2,6	8,5	8,4	1,8	1,7
C _{I1}	-	-	0,4	0,4	-	-
C _{I2}	-	-	2,2	1,9	3,5	3,0
C _{I3}	-	-	0,7	0,5	-	-
C _{I4}	6,3	4,6	10,5	8,0	9,5	7,1
C _{I5}	-	-	1,5	1,1	-	-
C _{I6}	11,7	7,8	15,7	10,7	17,5	12,6

La réaction a donné pour 100 chaînes oléiques de départ :

alcali	excès 40 %	excès 100 %	excès 300 %
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^7-\text{COOH}$	65,8	38,8	48,2
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^8-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^6-\text{COOH}$	2,6	8,4	1,7
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^6-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^8-\text{COOH}$	10,2	8,8	10,6
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^9-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^5-\text{COOH}$	-	0,4	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^5-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^9-\text{COOH}$	7,8	10,6	11,6
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{10}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^4-\text{COOH}$	-	1,9	3,0
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^4-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^{10}-\text{COOH}$	1,2	8,9	4,9
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^3-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^{11}-\text{COOH}$	-	1,9	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{11}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^3-\text{COOH}$	-	0,5	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^2-\text{COOH}$	4,6	8,0	6,5
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{13}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}^2-\text{COOH}$	-	1,1	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	6,5	7,0	10,5
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{COOH}$	1,3	3,7	2,1
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{COOH}$	-	-	0,6
	100,0	100,0	100,0

Résultats du traitement par NaOH (fusions)

320° 30'

<u>Produit brut</u>	Excès de 40 %		100 %		300 %	
	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles
C _{I2}					←C _{I4} 2,9	4,3
C _{I4}	2,8	3,5	1,5	1,9	5,7	6,9
C _{I6}	3,0	3,3	2,3	2,6	4,5	4,9
C _{I6} ⁼	3,9	4,3	2,7	3,0	3,0	3,3
C _{I7} ⁼	2,7	2,8	1,8	1,9	0,5	0,6
C _{I8} ⁼	87,6	86,1	91,7	90,6	83,4	80,0

Monoacides de coupure

C ₅	0,5	0,7	-	-	-	-
C ₆	1,2	1,6	1,9	2,6	-	-
C ₇	5,7	7,0	5,6	7,0	1,9	2,5
C ₈	10,6	11,8	12,2	14,0	14,2	17,2
C ₉	60,8	62,4	48,4	51,0	43,2	48,1
C _{I0}	6,6	6,2	8,9	8,5	6,0	6,1
C _{I1}	0,9	0,8	1,7	1,5	1,5	1,6
C _{I2}	0,6	0,5	1,7	1,4	1,5	1,3
C _{I3}	-	-	-	-	-	-
C _{I4}	5,5	4,0	8,9	6,6	9,3	7,3
C _{I6}	7,6	5,0	10,7	7,2	22,4	15,9

La réaction a donné pour 100 chaînes oléiques de départ :

	excès de 40%	excès 100%	excès 300%
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^7-\text{COOH}$	62,4	51,0	48,1
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^8-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^6-\text{COOH}$	6,2	8,5	6,1
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^6-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^8-\text{COOH}$	11,8	14,0	17,2
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^9-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^5-\text{COOH}$	0,8	1,5	1,6
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^5-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^9-\text{COOH}$	7,0	7,0	2,5
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{10}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^4-\text{COOH}$	0,5	1,4	1,3
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^4-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^{10}-\text{COOH}$	1,6	2,6	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^3-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^{11}-\text{COOH}$	0,7	-	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^2-\text{COOH}$	0,5	4,7	0,4
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	1,7	4,6	11,0
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{COOH}$	3,3	2,6	4,9
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{COOH}$	3,5	1,9	6,9
	100,0	100,0	100,0

Résultats du traitement par KOH (solution 10 N)

260°30'

<u>Produit brut</u>	Excès de 40 %		100 %		300 %	
	% en poids	% en môles	% en poids	% en môles	% en poids	% en môles
C _{I2}						
C _{I4}	3,8	4,6	5,9	7,1	6,2	7,3
C _{I6}	6,5	7,1	4,3	4,7	33,2	35,3
C _{I6} ⁼	4,0	4,4	4,0	4,4		
C _{I7}						
C _{I7} ⁼	2,0	2,1	1,3	1,4		
C _{I8} ⁼	83,7	81,8	84,5	82,4	60,6	57,4

Monoacides de coupure

C ₅			0,2	0,3	-	-
C ₆	1,1	1,6	1,4	2,0	1,1	1,9
C ₇	6,0	8,0	5,1	6,7	4,5	7,0
C ₈	0,9	1,1	11,4	13,7	7,0	9,9
C ₉	47,2	53,1	33,6	37,2	7,9	10,3
C _{I0}	6,9	7,1	12,4	12,5	5,9	7,1
C _{II}	2,6	2,5	3,6	3,5	2,4	2,7
C _{I2}	1,5	1,3	1,6	1,4	1,9	2,0
C _{I3}	0,5	0,3	0,7	0,6	0,8	0,8
C _{I4}	14,2	11,3	11,5	9,0	12,7	11,7
C _{I5}	0,4	0,3	-	-	0,9	0,8
C _{I6}	18,7	13,4	18,5	13,1	54,9	45,8

La réaction a donné pour 100 chaînes oléiques de départ :

	excès de 40 %	excès de 100 %	excès de 300 %
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^7-\text{COOH}$	53,1	37,2	10,3
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^8-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^6-\text{COOH}$	7,1	12,5	7,1
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^6-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^8-\text{COOH}$	1,1	13,7	9,9
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^9-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^5-\text{COOH}$	2,5	3,5	2,7
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^5-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^9-\text{COOH}$	8,0	6,7	7,0
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{10}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^4-\text{COOH}$	1,3	1,4	2,0
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^4-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^{10}-\text{COOH}$	1,6	2,0	1,9
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{11}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^3-\text{COOH}$	0,3	0,6	0,8
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^3-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^{11}-\text{COOH}$	-	0,3	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^2-\text{COOH}$	6,7	1,9	4,4
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{13}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}^2-\text{COOH}$	0,3	-	0,8
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	6,3	8,4	10,5
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{COOH}$	7,1	4,7	35,3
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{COOH}$	4,6	7,1	7,3
	100,0	100,0	100,0

Résultats du traitement par KOH (solution 10 N)

320° 30'

<u>Produit brut</u>	Excès de 40 %		100 %		300 %	
	% en poids	% en môles	% en poids	% en môles	% en poids	% en môles
C _{I2}					←C _{I4} 1,7	1,9
C _{I4}	6,6	8,0	15,9	17,9	13,9	15,7
C _{I6}	10,0	11,0	52,3	53,2	52,3	53,3
C _{I6} =						
C _{I7} =						
C _{I8}						
C _{I8} =	83,4	81,0	31,8	28,9	32,1	29,1

Monoacides de coupure

C ₅	-	-	0,6	1,1	-	-
C ₆	-	-	1,9	3,5	0,2	0,4
C ₇	2,6	3,6	2,3	3,9	1,1	1,9
C ₈	8,4	10,8	2,4	3,6	2,2	3,5
C ₉	27,0	32,0	2,4	3,4	2,7	3,9
C ₁₀	9,4	10,2	2,3	3,0	2,5	3,3
C ₁₁	5,8	5,9	1,3	1,6	1,5	1,9
C ₁₂	1,9	1,8	1,6	1,8	1,5	1,7
C ₁₃	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	0,8
C ₁₄	14,5	12,2	15,6	15,5	14,7	15,1
C ₁₅	0,6	0,8	1,5	1,4	2,0	1,9
C ₁₆	28,8	21,8	67,3	60,4	70,9	65,6

La réaction a donné pour 100 chaînes oléiques de départ

Alcali	Excès de 40 %	Excès de 100 %	Excès de 300 %
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^7-\text{COOH}$	32,0	3,4	3,9
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^8-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^6-\text{COOH}$	10,2	3,0	3,3
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^6-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^8-\text{COOH}$	10,8	3,6	3,5
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^9-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^5-\text{COOH}$	5,9	1,6	1,9
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^5-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^9-\text{COOH}$	3,6	3,9	1,9
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{10}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^4-\text{COOH}$	1,8	1,8	1,7
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^4-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^{10}-\text{COOH}$	-	3,5	0,4
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{11}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^3-\text{COOH}$	0,9	0,8	0,8
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^2-\text{COOH}$	4,2	-	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{13}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}^2-\text{COOH}$	0,8	1,4	1,9
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	10,8	7,2	12,3
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{COOH}$	11,0	53,2	53,3
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{COOH}$	8,0	15,5	15,1
	100,0	100,0	100,0

Résultats du traitement par KOH (Fusions)

260° 30'

<u>Produit brut</u>	Excès de 40 %		100 %		300 %	
	% en poids	% en môles	% en poids	% en môles	% en poids	% en môles
C _{I2}					C _{I4} 1,2	1,6
C _{I4}	2,4	2,9	2,4	3,0	0,8	0,9
C _{I6}	2,5	2,8	2,3	2,5	1,7	1,7
C _{I6} ⁼	3,5	3,9	3,0	3,3	3,7	3,8
C _{I7}						
C _{I7} ⁼	1,4	1,5	1,6	1,7	1,3	1,3
C _{I8} ⁼	90,2	88,9	90,7	89,5	91,3	90,7

Monoacides de coupure

C ₆	6,4	9,1			0,9	1,4
C ₇	5,3	6,9	4,9	6,7	3,1	4,4
C ₈	11,4	13,5	6,6	8,2	6,7	8,6
C ₉	48,1	52,6	37,0	42,6	31,4	37,3
C _{I0}	4,0	4,0	6,2	6,5	6,3	6,8
C _{I1}	0,7	0,7	3,7	3,7	1,5	1,5
C _{I2}	0,4	0,3	1,3	1,2	1,1	1,0
C _{I3}	-	-	1,3	1,2	0,4	0,4
C _{I4}	7,3	5,6	16,4	13,4	20,5	17,2
C _{I5}	-	-	-	-	1,6	1,3
C _{I6}	10,4	7,3	22,6	16,5	26,5	20,1

La réaction a donné pour 100 chaînes oléiques de départ :

	excès de 40 %	excès de 100%	excès de 300%
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^7-\text{COOH}$	52,6	42,6	37,3
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^8-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^6-\text{COOH}$	4,0	6,5	6,8
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^6-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^8-\text{COOH}$	13,5	8,2	8,6
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^9-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^5-\text{COOH}$	0,7	3,7	1,5
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^5-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^9-\text{COOH}$	6,9	6,7	4,4
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{10}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^4-\text{COOH}$	0,3	1,2	1,0
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^4-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^{10}-\text{COOH}$	9,1	-	1,4
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{11}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^3-\text{COOH}$	-	1,2	0,4
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^3-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^{11}-\text{COOH}$	-	-	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^2-\text{COOH}$	2,7	10,4	16,3
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{13}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH}$	-	-	1,3
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	4,5	14,0	18,4
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{COOH}$	2,8	2,5	1,7
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{COOH}$	2,9	3,0	0,9
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{11}-\text{COOH}$	-	-	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{10}-\text{COOH}$	-	-	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^9-\text{COOH}$	-	-	-
	100,0	100,0	100,0

Résultats du traitement par KOH (fusions)

Produit brut	320° 30'					
	Excès de 40 %		100 %		300 %	
	% en poids	% en môles	% en poids	% en môles	% en poids	% en môles
C _{I2}	-	-	-	-	1,1	1,5
C _{I2}	-	-	-	-	1,2	1,5
C _{I3}	-	-	-	-	0,6	0,7
C _{I4}	6,8	8,0	8,7	10,0	13,1	14,4
C _{I5}	-	-	-	-	1,9	2,0
C _{I6}	35,5	37,6	46,2	48,1	68,3	67,7
C _{I8} =	57,7	54,4	45,1	41,9	13,1	11,6
C _{I8}					0,7	0,6

Monoacides de coupure

C ₇	0,7	1,2	2,6	4,5		
C ₈	1,9	3,0	2,3	3,6		
C ₉	3,2	4,7	2,4	3,5	1,2	1,9
C _{I0}	2,3	3,1	0,8	1,0	0,8	1,1
C _{I1}	1,1	1,4	0,5	0,6	0,3	0,4
C _{I2}	1,1	1,3	1,6	1,9	1,6	1,9
C _{I3}	0,7	0,8	0,5	0,5	0,3	0,3
C _{I4}	11,4	11,8	12,8	13,2	11,5	12,4
C _{I5}	1,9	1,9	2,0	2,0	3,3	3,4
C _{I6}	75,7	70,8	74,5	69,2	81,0	78,6

La réaction a donné pour 100 chaînes oléiques de départ :

	excès de 40 %	excès de 100%	excès de 300%
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^7-\text{COOH}$	4,7	3,5	1,9
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^8-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^6-\text{COOH}$	3,1	1,0	1,1
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^6-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^8-\text{COOH}$	3,0	3,6	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^9-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^5-\text{COOH}$	1,4	0,6	0,4
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^5-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^9-\text{COOH}$	1,2	4,5	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{10}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^4-\text{COOH}$	1,3	1,9	1,9
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^4-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^{10}-\text{COOH}$	-	-	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{11}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^3-\text{COOH}$	0,8	0,5	0,3
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^2-\text{COOH}$	3,8	3,2	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{13}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}^2-\text{COOH}$	1,9	2,0	1,4
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	33,2	27,3	10,9
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{COOH}$	37,6	41,9	67,7
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{13}-\text{COOH}$	-	-	2,0
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{COOH}$	8,0	10,0	12,4
	100,0	100,0	100,0

Conclusions portant sur les produits bruts et les monoacides de coupure

Influence de la température.

Dans tous les essais, nous constatons que les résultats obtenus à 320° sont différents de ceux à 260°.

L'élévation de température se marque par une nette élévation de la quantité d'acide palmitique et d'acide myristique.

Influence de l'alcali.

Les proportions d'acide palmitique et myristique sont notablement plus grandes avec KOH.

Par contre, avec Li(OH) les essais ont démontré que leur formation est négligeable.

Influence de la concentration en alcali.

Nous avons utilisé des concentrations représentant respectivement 40%, 100% et 300% d'excès d'alcali par rapport à la quantité nécessaire théoriquement pour réaliser la réaction de Varrentrapp soit 2 mûles. Nous avons donc respectivement 2,8 ; 4 et 8 mûles d'alcali pour 1 mûle d'acide oléique.

La quantité d'alcali en excès de 300 % est celle qui donne généralement un pourcentage plus élevé en acide myristique et palmitique.

Influence de la présence d'eau.

Les fusions sèches nous permettent de constater que les proportions d'acide palmitique et myristique sont plus élevées qu'avec l'emploi des alcalis dilués dans la plupart des cas.

Ces considérations nous ont amenés à procéder alors aux fusions sèches avec une concentration en alcali de 300% en excès, c.à.d. 8 mûles à des températures se situant entre 260° et 320° durant des temps différents.

Des essais réalisés à 360° et à 400° dont les résultats seront commentés montrent qu'il y a une forte carbonisation des échantillons.

Les essais à 360° avec KOH et NaOH ont lieu pendant 1h30. Il est ensuite procédé aux analyses des produits bruts et de coupure.

A 400°, nous avons réalisé 1 seul essai avec NaOH pendant 30 minutes.

Ces essais peuvent nous permettre de déterminer l'intérêt éventuel de procéder à des températures supérieures à 320°.

Résultats du traitement par NaOH et KOH à 360° pendant 1h30

Produit brut

	Fusions (8 mûles d'alcali)			Solution 10 N (8 mûles d'alcali)		
	NaOH		KOH	NaOH		KOH
	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles
C ₁₀	-	-	-	-	0,3	0,4
C ₁₁	-	-	-	-	0,8	1,1
C ₁₂	-	-	-	1,9	-	-
C ₁₂	2,3	2,9	1,7	0,9	1,1	2,0
C ₁₃	-	-	-	0,2	0,2	1,0
C ₁₄	21,0	23,8	38,1	10,1	11,7	27,2
C ₁₅	-	-	-	0,6	0,7	0,5
C ₁₆	22,9	23,4	22,9	21,4	22,4	14,7
C ₁₆ =	6,1	6,2	6,1	6,8	7,1	4,0
C ₁₇ =	4,6	4,5	4,6	-	1,0	1,0
C ₁₈	8,0	7,3	10,4	0,5	-	-
C ₁₈ =	29,0	26,5	13,9	57,6	53,6	48,0
> C ₁₆	6,1	5,4	7,0	-	-	-

Monoacides de coupure

Fusions (300% excès d'alcali) solution 10 N (300% excès alcali)

	NaOH		KOH		NaOH		KOH	
	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles
C ₆					0,9	1,4		
C ₇					4,8	7,0	4,4	6,9
C ₈					11,0	14,6	8,6	12,3
C ₉		8,0			13,5	16,5	5,7	7,5
C ₁₀					9,0	10,0	2,5	3,0
C ₁₁				12,0	3,9	4,1	-	-
C ₁₂	6,1	7,4			2,7	2,6	4,2	4,4
C ₁₃					1,0	0,9	-	-
C ₁₄	8,2	8,9	34,0	35,2	15,6	13,5	32,7	30,2
C ₁₅	3,0	3,1			1,8	1,5	-	-
C ₁₆	55,9	54,6	56,5	52,8	35,3	27,9	41,8	35,7
> C ₁₆	20,7	18,0						

La réaction a donné pour 100 chaînes oléiques de départ :

	Fusions		Solution 10 N	
	NaOH	KOH	NaOH	KOH
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^7-\text{COOH}$	8,0	12,0	16,5	7,5
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^8-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^6-\text{COOH}$			10,0	3,0
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^6-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^3-\text{COOH}$			14,6	12,3
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^9-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^5-\text{COOH}$			4,1	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^5-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^9-\text{COOH}$			7,0	6,9
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{10}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^4-\text{COOH}$	4,5		1,5	2,4
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^4-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^{10}-\text{COOH}$	-		1,4	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{11}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^3-\text{COOH}$	-		0,7	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^2-\text{COOH}$	-		1,8	3,0
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{13}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}^2-\text{COOH}$	3,1		0,8	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	31,2	31,1	5,5	21,0
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{COOH}$	23,4	21,7	22,4	14,7
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{13}-\text{COOH}$	-		0,7	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{COOH}$	8,9	35,2	11,7	27,2
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{11}-\text{COOH}$	-		0,2	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{10}-\text{COOH}$	2,9		1,1	2,0
$> \text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{COOH}$	18,0			
	100,0	100,0	100,0	100,0

Résultats de l'essai à 400° avec NaOH pendant 30 minutes.

Produit brut

	C _{I2}	C _{I4}	C _{I6}	C _{I6} =	C _{I7} =	C _{I8}	C _{I8} =	> C _{I8}
en poids	4,0	19,8	19,8	6,6	2,0	8,2	30,7	8,9
en moles	5,1	22,6	20,4	6,8	2,0	7,5	28,2	7,4

Monocides de coupure

	C ₉	C _{I2}	C _{I4}	C _{I6}	> C _{I6}
en poids	5,6	4,0	62,0	22	6,4
en moles	8,0	4,5	62,3	20	5,2

La réaction a donné pour 100 chaînes oléiques de départ :

$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^7-\text{COOH}$	8,0
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^2-\text{COOH}$	39,7
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{COOH}$	22,6
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{COOH}$	20,0
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{10}-\text{COOH}$	4,5
$> \text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{COOH}$	5,2

	100,0

Conclusions des essais à 360° et à 400°

- 1) à 360° : la formation d'acides monocarboxyliques saturés dans les produits bruts et les monoacides de coupure est nettement supérieure dans les fusions.

Cette formation entraîne une diminution de C_{I8} .

On assiste à la formation d'acides supérieurs à C_{I6} .

Comme dans tous les essais, les acides monocarboxyliques compris entre C_{I2} et C_{I6} sont en quantité plus importante.

Les essais réalisés en milieu aqueux donnent des quantités d'acides myristique et palmitique inférieures aussi bien avec NaOH qu'avec KOH.

- 2) à 400° : l'influence de la température se confirme.

Si, en effet, la quantité d'acide palmitique augmente à peine de 20 %, celle d'acide myristique passe du simple au double et ce, par rapport à l'essai à 260°.

On constate la formation d'acides monocarboxyliques supérieurs à C_{I6} .

Nous avons pensé qu'il était intéressant de déterminer l'influence de la pression aux deux températures choisies pour les essais exécutés jusqu'ici, soit 250° et 320°.

Une pression de 150 kg/cm² a été obtenue par l'emploi d'un autoclave spécialement réalisé par l'Institut Belge des Hautes Pressions.

La description de cet appareil sera faite au chapitre VI dans la partie expérimentale de notre travail.

Les conclusions des différents essais portent sur les analyses du produit brut et des monoacides de coupure.

Résultats du traitement de l'acide oléique par les alcalis
à la pression de 150 kg d'azote/cm² pendant 30 minutes.

Produit brut

	NaOH			KOH		
	260°			260°		
	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles
< C _{I2}						
C _{I2}						
C _{I4}	4,0	4,8	5,3			
C _{I4} =	2,1	2,5	2,0			
C _{I5} =						
C _{I6}	4,2	4,6	4,5			
C _{I6} =	6,1	6,7	7,2			
C _{I7} =	1,3	1,4	1,6			
C _{I8} =	82,3	80,0	79,4			
> C _{I8}						

Résultats du traitement de l'acide oléique par les alcalis
à la pression de 150 kg d'azote/cm² pendant 30 minutes.

Monoacides de coupeure

	NaOH			KOH		
	260°		320°	260°		320°
	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles
C ₇				1,2		
C ₈				6,8		
C ₉	54,2	64,0	6,1	30,0	8,5	12,0
C ₁₀				4,2	3,6	4,7
C ₁₁				2,4		
C ₁₂				5,1	6,8	7,6
C ₁₄	18,9	15,8	36,5	13,1	28,4	28,3
C ₁₅			3,3	3,2		
C ₁₆	26,9	20,2	54,1	34,0	52,7	47,4

La réaction a donné pour 100 chaînes oléiques de départ :

	NaOH		KOH	
	260°	320°	260°	320°
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^7=\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^7-\text{COOH}$	64,0	7,8	30,0	12,0
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^8-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^6-\text{COOH}$	-	-	4,2	4,7
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^6-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^8-\text{COOH}$	-	-	6,8	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^9-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^5-\text{COOH}$	-	-	2,4	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^5-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^9-\text{COOH}$	-	-	1,2	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{10}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^4-\text{COOH}$	-	-	2,0	3,5
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^4-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^{10}-\text{COOH}$	-	-	-	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{11}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^3-\text{COOH}$	-	-	-	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^2-\text{COOH}$	11,0	31,7	6,1	20,2
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{13}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}^2-\text{COOH}$	-	3,3	3,2	-
$\text{CH}^3-\text{CH}^2)^{14}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	15,6	46,0	24,0	38,6
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{COOH}$	4,6	4,9	10,0	8,8
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{COOH}$	4,8	6,3	7,0	8,1
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{10}-\text{COOH}$	-	-	3,1	4,1
	100,0	100,0	100,0	100,0

Conclusions des essais à la pression de 150 kg/cm²

KOH

La quantité d'acide palmitique formée dans les monoacides de coupure est sensiblement égale à celle formée dans les essais sans pression à la même température et pendant le même temps. En effet, si à 260°, elle est légèrement inférieure, à 320° par contre, elle est même nettement inférieure (environ 25%). Par comparaison avec les essais sans pression, les résultats obtenus à 260° à la pression de 150 kg sont équivalents à 260° pendant 1h30.

Les essais à 320° à la pression de 150 kg donnent de moins bons rendements en acide palmitique que ceux réalisés à la même température pendant 1 heure sans pression.

NaOH

Avec NaOH, par contre, les rendements en acide palmitique sont plus élevés que ceux obtenus sans pression.

Toutefois, il faut remarquer que les rendements de l'essai à 260° à la pression de 150 kg/cm² pendant 30' sont comparables à l'essai de 320° pendant 1 heure sans pression.

Pour l'essai de 320° à la pression de 150 kg d'azote/cm² pendant 30', les chiffres obtenus sont à peine légèrement supérieurs à ceux obtenus à 260°.

On peut également constater que la température n'a pas joué de rôle déterminant.

Le choix des fusions sèches avec 300 % d'excès d'alcali soit 8 m^ôles pour 1 m^ôle d'acide oléique ayant été fait, nous nous sommes proposés d'étudier le comportement des réactions en fonction du temps et de la température.

Les essais suivants conduisent comme les précédents aux analyses du produit brut et des monoacides de coupure.

Résultats du traitement par NaOH 260°

	30'						Produit brut						2 H		4 H		6 H	
	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles
C ₆																		
C ₆																		
C ₈																		
C ₉																		
C ₁₀																		
C ₁₁ iso																		
C ₁₁																		
C ₁₂ iso																		
C ₁₂																		
C ₁₄	1,0	1,5	3,2	4,7	2,9	4,3	2,9	4,3	2,9	4,3	2,9	4,3	2,9	4,3	2,9	4,3	2,9	4,3
C ₁₄	0,6	0,6	3,2	3,9	4,3	5,2	4,3	5,2	4,3	5,2	4,3	5,2	4,3	5,2	4,3	5,2	4,3	5,2
C ₁₆	1,9	2,1	2,4	2,6	2,5	2,8	2,5	2,8	2,5	2,8	2,5	2,8	2,5	2,8	2,5	2,8	2,5	2,8
C ₁₆ =	5,0	5,4	3,3	3,6	3,7	4,2	3,7	4,2	3,7	4,2	3,7	4,2	3,7	4,2	3,7	4,2	3,7	4,2
C ₁₇ iso																		
C ₁₇																		
C ₁₇ =	2,5	2,5	1,8	1,8	1,4	1,5	1,4	1,5	1,4	1,5	1,4	1,5	1,4	1,5	1,4	1,5	1,4	1,5
C ₁₈																		
C ₁₈ =	89,0	87,9	86,1	83,4	84,2	82,2	84,2	82,2	84,2	82,2	84,2	82,2	84,2	82,2	84,2	82,2	84,2	82,2

Résultats du traitement par NaOH 260°

Monoacides de coupure

	30'		1 H		2 H		4 H		6 H	
	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles
C ₅			0,3	0,5						
C ₆	3,5	11,9	2,0	2,8	0,4	0,6	0,6	0,9	1,4	2,1
C ₇	9,2	11,6	9,3	11,9	3,0	4,1	5,5	7,3	6,1	8,4
C ₈	9,2	10,6	10,0	11,7	12,0	14,9	14,7	17,9	16,2	20,3
C ₉	45,8	45,6	42,9	46,2	35,4	40,3	31,4	35,1	16,2	18,6
C ₁₀	1,8	1,7	3,8	3,7	7,0	7,3	10,9	11,1	9,1	9,6
C ₁₁	-	-	0,9	0,8	1,0	1,0	2,0	2,9	4,7	4,7
C ₁₂	3,5	3,0	2,6	2,3	2,7	2,4	1,2	1,1	4,7	4,3
C ₁₃	-	-	-	-	3,5	3,0	-	-	3,1	2,7
C ₁₄	9,5	7,1	8,7	6,6	12,0	9,7	8,9	7,0	10,5	8,6
C ₁₅									1,5	1,2
C ₁₆	18,5	12,5	19,5	13,5	23,0	16,7	24,8	17,7	26,5	19,5

La réaction a donné pour 100 chaînes oléiques de départ :

	30'	I H	2 H	4 H	6 H
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^7-\text{COOH}$	48,6	46,2	40,3	29,8	11,5
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^8-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^6-\text{COOH}$	1,7	3,7	7,3	6,9	3,1
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^6-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^8-\text{COOH}$	10,6	11,7	14,9	13,6	15,3
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^9-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^5-\text{COOH}$	-	0,8	1,0	1,9	1,0
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^5-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^9-\text{COOH}$	11,6	11,9	4,1	4,2	4,2
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{10}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^4-\text{COOH}$	3,0	2,3	2,4	-	0,6
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^4-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^{10}-\text{COOH}$	4,9	2,8	0,6	-	2,1
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{11}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^3-\text{COOH}$	-	-	3,0	-	2,7
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^3-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^{11}-\text{COOH}$	-	0,5	-	-	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^2-\text{COOH}$	6,5	2,7	4,5	-	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{13}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}^2-\text{COOH}$	-	-	-	11,5	1,2
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	10,4	10,9	13,9	11,5	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{COOH}$	2,1	2,6	2,8	6,2	119,5
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{13}-\text{COOH}$	-	-	-	-	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{COOH}$	0,6	3,9	5,2	7,0	8,6
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{11}-\text{COOH}$	-	-	-	11,1	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{10}-\text{COOH}$	-	-	-	11,1	3,7
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^9-\text{COOH}$	-	-	-	-	3,7
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^8-\text{COOH}$	-	-	-	4,2	6,5
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^7-\text{COOH}$	-	-	-	5,3	7,1
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^6-\text{COOH}$	-	-	-	4,3	5,0
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^5-\text{COOH}$	-	-	-	3,1	4,2
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^4-\text{COOH}$	-	-	-	0,9	

Résultats du traitement par NaOH 290°

	I H		Produit brut		3 H		4 H	
	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles
C ₅					0,2	0,4		
C ₆					1,0	2,1	1,4	2,9
C ₇					1,6	3,0	1,4	2,6
C ₈					2,4	4,1	2,2	3,7
C ₉					1,8	2,9	2,0	3,1
C ₁₀					0,5	0,7	0,8	1,1
C ₁₁					0,2	0,3	0,3	0,4
C _{12 iso}					0,3	0,4	1,4	1,7
C ₁₂					0,3	0,4	0,6	0,8
C ₁₃					0,2	0,2	0,3	0,4
C ₁₄			1,7	2,5				
C ₁₄	5,5	6,7	6,2	7,6	6,7	7,6	8,7	9,6
C ₁₅					0,2	0,2	0,4	0,4
C ₁₆	2,3	2,5	2,4	2,6	10,0	10,2	14,5	14,4
C ₁₆ =	4,0	4,4	3,8	4,2	1,0	1,0	0,5	0,5
C ₁₇					0,9	0,9	0,7	0,7
C ₁₇ =	2,6	2,7	1,8	1,9				
C ₁₈					0,3	0,3	1,0	0,9
C ₁₈ =	85,6	83,7	82,2	81,2	72,0	65,3	64,0	56,8

Résultats du traitement par NaOH 290°

Monoacides de coupure

	I H		2 F		3 H		4 H	
	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles
C ₅			0,5	0,8	I, I	I, 7	0,9	I, 5
C ₆	I, I	I, 6	I, 9	2, 7	4, 0	5, 7	3, 0	4, 7
C ₇	4, 5	5, 8	8, 2	10, 6	7, 5	9, 8	6, 4	9, I
C ₈	I2, 6	I4, 9	I3, 9	I6, 5	I6, 7	I9, 9	I2, I	I5, 6
C ₉	40, 8	44, 3	32, 9	35, 9	I6, 5	I8, I	II, 3	I3, 4
C ₁₀	I2, 0	II, 9	7, 5	7, 5	I3, 0	I3, 0	8, 7	9, 5
C ₁₁	I, I	I, 0	0, 8	0, 7	6, 0	5, 7	4, 9	5, 0
C ₁₂	0, 9	0, 8	0, 8	0, 7	2, 2	I, 9	2, 3	2, 2
C ₁₃	0, 5	0, 4	0, 3	0, 2	I, 3	I, I	0, 7	0, 6
C ₁₄	I3, 2	IO, I	I7, 0	I3, I	II, 5	8, 9	I2, 5	IO, 5
C ₁₅	0, 6	0, 4	0, 8	0, 6	0, 5	0, 4	0, 9	0, 7
C ₁₆	I2, 7	8, 8	I4, 4	IO, 7	I9, 7	I3, 8	35, 8	27, I

La réaction a donné pour 100 chaînes oléiques de départ :

	I H	2 H	3 H	4 H
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^7-\text{COOH}$	44,3	35,9	15,2	10,3
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^8-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^6-\text{COOH}$	11,9	7,5	12,3	8,4
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^6-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^8-\text{COOH}$	14,9	16,5	15,8	11,9
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^9-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^5-\text{COOH}$	1,0	0,7	5,4	4,6
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^5-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^9-\text{COOH}$	5,8	10,6	6,8	6,5
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{10}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^4-\text{COOH}$	0,8	0,7	1,5	1,4
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^4-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^{10}-\text{COOH}$	1,6	2,7	3,6	1,8
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{11}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^3-\text{COOH}$	0,4	0,2	0,9	0,2
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^3-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^{11}-\text{COOH}$	-	0,8	1,3	1,5
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^2-\text{COOH}$	3,4	5,5	1,3	0,9
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{13}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}^2-\text{COOH}$	0,4	0,6	0,2	0,3
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	6,3	8,1	3,6	12,7
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{COOH}$	2,5	2,6	10,2	14,4
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{13}-\text{COOH}$	-	-	0,2	0,4
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{COOH}$	6,7	7,6	7,6	9,6
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{11}-\text{COOH}$	-	-	0,2	0,4
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{10}-\text{COOH}$	-	-	0,4	0,8
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^9-\text{COOH}$			0,3	0,4
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^8-\text{COOH}$			0,7	1,1
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^7-\text{COOH}$			2,9	3,1
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^6-\text{COOH}$			4,1	3,7
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^5-\text{COOH}$			3,0	2,6
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^4-\text{COOH}$			2,1	4,7
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^3-\text{COOH}$			0,4	-
	100,0	100,0	100,0	100,0

Résultats du traitement par NaOH 320°

Produit brut											
	I 5'			30'			I H			2 H	
	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en mûles
C ₅									0,6	1,3	1,3
C ₆							0,6	1,3	2,1	4,2	4,2
C ₇							0,9	1,8	2,3	4,1	4,1
C ₈							1,1	1,7	3,1	5,1	5,1
C ₉							0,9	1,6	2,1	3,2	3,2
C ₁₀							0,5	0,6	0,8	1,1	1,1
C ₁₁							0,3	0,4	0,5	0,6	0,6
C ₁₂							0,7	0,8	0,7	0,8	0,8
C ₁₃							0,3	0,4	0,3	0,3	0,3
(C ₁₄)	1,5	2,2				4,3					
C ₁₄	1,5	1,8	2,9 5,7	6,9			8,2	9,0	7,1	7,6	7,6
C ₁₅							0,4	0,5	0,5	0,5	0,5
C ₁₆	2,1	2,3	4,5	4,9			16,2	15,6	22,3	21,5	21,5
C ₁₆	3,4	3,8	3,0	3,3			0,6	0,5			
C ₁₇	1,3	1,4	0,5	0,6			0,6	0,5	1,4	1,3	1,3
C ₁₈	90,2	88,5	83,4	80,0			68,7	65,3	56,2	48,4	48,4

Résultats du traitement par NaOH 320°

Monoacides de coupure

	I 5'		30'		I H		2 H	
	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles
C ₅	2,7	3,7			0,3	0,5		
C ₆	5,1	6,7			1,7	2,8	0,1	0,2
C ₇	10,9	13,0	1,9	2,5	4,8	7,3	0,8	1,2
C ₈	9,7	10,5	14,2	17,2	8,0	11,1	10,9	15,5
C ₉	53,0	53,0	43,2	48,1	8,0	10,2	9,0	11,7
C ₁₀	1,5	1,4	6,0	6,1	5,6	6,5	7,1	8,5
C ₁₁	0,3	0,3	1,5	1,6	2,7	3,0	3,8	4,3
C ₁₂	0,7	0,5	1,5	1,3	2,4	2,4	1,8	1,9
C ₁₃	0,7	0,5	-	-	1,9	1,8	0,8	0,8
C ₁₄	2,0	1,4	9,3	7,3	20,1	18,1	10,0	9,5
C ₁₅	1,1	0,7	-	-	1,7	1,5	0,7	0,6
C ₁₆	13,0	8,3	22,4	15,9	42,8	34,8	55,0	45,8

La réaction a donné pour 100 chaînes oléiques de départ :

	15'	30'	1 H	2 H
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^7-\text{COOH}$	53,0	48,1	8,6	8,5
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^8-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^6-\text{COOH}$	1,4	6,1	5,9	7,4
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^6-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^8-\text{COOH}$	10,5	17,2	9,4	10,4
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^9-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^5-\text{COOH}$	0,3	1,6	2,6	3,7
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^5-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^9-\text{COOH}$	13,0	2,5	5,5	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{10}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^4-\text{COOH}$	0,5	1,3	1,6	1,1
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^4-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^{10}-\text{COOH}$	6,7	-	1,5	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{11}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^3-\text{COOH}$	0,5	-	1,4	0,5
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^3-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^{11}-\text{COOH}$	3,7	-	0,5	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^2-\text{COOH}$	-	0,4	9,1	1,9
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{13}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}^2-\text{COOH}$	0,7		1,0	0,1
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	6,0	11,0	19,2	24,3
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{COOH}$	2,3	4,9	15,6	21,5
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{13}-\text{COOH}$	-	-	0,5	0,5
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{COOH}$	1,4	6,9	9,0	7,6
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{11}-\text{COOH}$			0,4	0,3
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{10}-\text{COOH}$			0,8	0,8
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^9-\text{COOH}$			0,4	0,6
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^8-\text{COOH}$			0,6	1,1
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^7-\text{COOH}$			1,6	3,2
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^6-\text{COOH}$			1,7	5,1
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^5-\text{COOH}$			1,8	1,2
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^4-\text{COOH}$			1,3	0,2
	100,0	100,0	100,0	100,0

Résultats du traitement par KOH 260°

	30'				Produit brut				6 h			
	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles
C ₈									1,2			2,0
C ₉					0,4	0,6			1,8			2,3
C ₁₀					0,9	1,3			1,5			2,1
C ₁₁					0,9	1,2			1,5			2,0
C ₁₂ iso									5,1			6,3
C ₁₂					1,7	2,1			1,8			2,2
C ₁₃					1,2	1,4						
C ₁₄	1,2	1,6	1,2	1,7								
C ₁₄ iso									1,7			1,9
C ₁₄	0,8	0,9	7,7	8,1	12,5	13,5			11,0			12,1
C ₁₅	-	-	0,4	0,5	2,4	2,5			1,1			1,1
C ₁₆	1,7	1,7	35,0	36,7	50,5	50,6			25,7			25,4
C ₁₆ =	3,7	3,8	2,9	3,0								
C ₁₇ =	1,3	1,3	1,0	1,0								
C ₁₈					0,9	0,8			2,4			2,1
C ₁₈ =	91,3	90,7	52,5	49,0	28,6	25,6			45,2			40,0

Résultats du traitement par KOH 260°

Monobacides de coupure.

	30'		1h30		3h30		6h	
	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles
C ₅			0,4	0,6				
C ₆	0,9	I,4	2,I	3,2	0,6	I,I	I,2	I,9
C ₇	3,I	4,4	5,2	7,2	2,4	3,8	3,5	5,0
C ₈	6,7	8,6	II,5	II,5	5,2	7,6	9,0	II,8
C ₉	3I,4	37,3	2I,0	24,3	7,3	9,3	I3,8	I6,6
n.id							II,0	I2,5
C _{IO}	6,3	6,8	II,0	II,6	4,9	6,0	5,5	6,0
C _{II}	I,5	I,5	3,4	3,8	3,4	3,9	2,4	2,5
C _{II2} iso							3,5	3,3
C _{II2}	I,I	I,0	2,0	I,8	7,0	7,4	2,0	I,9
C _{II3}	0,4	0,4	0,8	0,7	2,4	2,4	I,2	I,I
C _{II4} iso							3,0	2,5
C _{II4}	20,5	II,2	II,8	9,6	7,9	7,5	I3,2	II,2
C _{II5}	I,6	I,3	I,0	0,8	4,3	3,9	I,2	I,0
C _{II6}	26,5	20,I	29,8	2I,9	54,7	46,6	29,5	22,7

La réaction a donné pour 100 chaînes oléiques de départ :

	30'	1h30	3h30	6h
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^7-\text{COOH}$	37,3	24,3	9,2	13,8
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^8-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^6-\text{COOH}$	6,8	11,6	4,7	3,9
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^6-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^8-\text{COOH}$	8,6	14,5	7,6	9,8
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^9-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^5-\text{COOH}$	1,5	3,8	2,7	2,5
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^5-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^9-\text{COOH}$	4,4	7,2	3,8	5,0
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{10}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^4-\text{COOH}$	1,0	1,8	5,3	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^4-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^{10}-\text{COOH}$	1,4	3,2	1,1	1,9
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{11}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^3-\text{COOH}$	0,4	0,7	1,0	1,1
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^3-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^{11}-\text{COOH}$	-	0,6	-	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^2-\text{COOH}$	16,3	1,5	-	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{13}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}^2-\text{COOH}$	1,3	0,3	1,4	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	18,4	-	-	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{COOH}$	1,7	21,9	46,6	22,7
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{13}-\text{COOH}$		0,5	2,5	1,0
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{COOH}$	0,9	8,1	7,5	11,2
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{11}-\text{COOH}$			1,4	
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{10}-\text{COOH}$			2,1	1,9
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^9-\text{COOH}$			1,2	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^8-\text{COOH}$			1,3	2,1
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^7-\text{COOH}$			0,6	2,8
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^6-\text{COOH}$				2,0
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^5-\text{COOH}$				
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^4-\text{COOH}$				
n. id et isomères				18,3
	100,0	100,0	100,0	100,0

Résultats du traitement par KOH 290°

Produit brut

	1 H.		2 H.		3 H.		4 H.	
	% en poids	% en mols	% en poids	% en mols	% en poids	% en mols	% en poids	% en mols
C ₇	0,1	0,2						
C ₈	0,6	1,0						
C ₉	0,9	1,4	0,7	1,1				
C ₁₀	0,4	0,6	0,9	1,3				
C ₁₁	0,4	0,5	1,1	1,5	2,3	3,1		
C ₁₂								
C ₁₂ iso	0,1	0,1						
C ₁₂	0,6	0,8	1,8	2,2	3,0	3,7	4,8	6,2
C ₁₃	0,6	0,7	0,9	1,1				
C ₁₄	11,3	12,7	13,0	14,5	11,8	13,1	9,0	10,5
C ₁₅	1,3	1,4	1,8	1,9	2,3	2,5	5,0	5,5
C ₁₆	45,6	46,2	44,6	44,8	52,4	52,4	36,0	36,0
C ₁₆ =							5,6	6,0
C ₁₇ =							5,6	5,5
C ₁₈							8,0	7,5
C ₁₈ =							21,5	19,5
n id.	38,1	34,4	35,2	31,6	28,2	25,2	4,5	3,3

Résultats du traitement par KOH 290°

Monoacides de coupure

	I H		2 H		3 H		4 H	
	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles
C ₅	0,4	0,7						
C ₆	1,4	2,5			1,2	2,2	2,4	4,0
C ₇	3,9	6,0	1,3	2,1	1,3	3,6	1,2	1,9
C ₈	7,3	11,0	5,1	7,5	5,0	7,1	3,0	4,2
C ₉	9,6	12,5	8,9	12,1	7,6	10,0	3,6	4,6
C ₁₀	6,4	7,5	5,7	7,1	3,0	3,6	5,0	5,9
C ₁₁	2,5	2,7	2,6	3,0	1,4	1,6		
C ₁₂	1,7	1,7	2,1	2,3	22,5	23,3	8,8	8,9
C ₁₃	1,2	1,1	1,9	1,9	1,0	1,0	5,6	6,2
C ₁₄	12,4	11,1	13,7	13,1	9,5	8,8	16,8	15,4
C ₁₅	1,7	1,4	1,9	1,7	1,5	1,3	2,8	2,4
C ₁₆	51,0	41,8	56,8	49,2	45,0	37,5	39,0	34,8

La réaction a donné pour 100 chaînes oléiques de départ :

	1 H	2 H	3 H	4 H
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^7-\text{COOH}$	11,1	11,0	10,0	4,6
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^8-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^6-\text{COOH}$	6,9	5,8	3,6	5,9
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^6-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^8-\text{COOH}$	10,0	7,5	7,1	4,2
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^9-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^5-\text{COOH}$	2,2	1,5	1,6	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^5-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^9-\text{COOH}$	5,8	2,1	3,6	1,9
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{10}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^4-\text{COOH}$	0,9	0,1	19,6	2,7
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^4-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^{10}-\text{COOH}$	2,5	-	2,2	4,0
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{11}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^3-\text{COOH}$	0,4	0,8	1,0	6,2
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^3-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^{11}-\text{COOH}$	0,7	-	-	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^2-\text{COOH}$	-	-	-	4,9
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^{12}-\text{COOH}$	-	-	-	2,4
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	-	4,4	-	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{COOH}$	41,8	44,8	37,5	34,8
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{13}-\text{COOH}$	1,4	1,7	1,3	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{COOH}$	11,1	13,1	8,8	10,5
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{11}-\text{COOH}$	0,7	1,1	-	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{10}-\text{COOH}$	0,8	2,2	3,7	6,2
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^9-\text{COOH}$	0,5	1,5	-	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^8-\text{COOH}$	0,6	1,3	-	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^7-\text{COOH}$	1,4	1,1	-	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^6-\text{COOH}$	1,0	-	-	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^5-\text{COOH}$	0,2	-	-	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^4-\text{COOH}$	-	-	-	-
n. identifié				11,7
	100,7	100,0	100,0	100,0

Résultats du traitement par KOH 320°

Produit brut

	I 5'			30'			I H			2 H		
	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en poids	% en mûles	% en mûles
C ₇					0,5	0,9						
C ₈					1,0	1,7						
C ₉					0,9	1,4						
C ₁₀					0,8	1,1						
C ₁₁					1,5	2,0						
C ₁₂	1,6	2,1	1,1	1,5	1,0	1,2			14,0		16,9	
C ₁₃	1,2	1,5	1,2	1,5	0,8	0,9						
C ₁₄	0,5	0,6	0,6	0,7								
C ₁₅	12,6	14,1	13,1	14,4	14,9	16,2			18,9		20,3	
C ₁₆	1,2	1,3	1,9	2,0	2,7	2,8			6,3		6,4	
C ₁₆	54,5	54,9	68,3	67,7	49,8	48,9			31,5		30,6	
C ₁₈									3,5		3,4	
C ₁₈			0,7	0,6	0,9	0,8						
C ₁₈	24,4	25,5	13,1	11,6	25,2	22,1			17,4		15,1	
C ₁₆									8,4		7,3	

Résultats du traitement par KOH 320°

	Monoacides de coupure						I H		2 H	
	I5'			30'			I H		2 H	
	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles
C ₆	0,8	1,2								
C ₇	3,5	4,8			0,2	0,4			1,6	2,6
C ₈	15,5	19,5			1,5	2,4			3,4	5,0
C ₉	21,0	24,3	1,2	1,9	2,5	3,7			14,0	19,0
C ₁₀	14,5	15,3	0,8	1,1	1,8	2,4			3,3	4,1
C ₁₁			0,3	0,4	1,2	1,7				
C ₁₂ iso									1,2	1,3
C ₁₂	7,5	6,9	1,6	1,9	1,1	1,3			4,7	5,0
C ₁₃			0,3	10,3	0,7	0,8				
C ₁₄ iso									7,0	6,7
C ₁₄	5,0	4,1	11,5	12,4	7,2	7,6			13,1	12,5
C ₁₅	2,0	1,5	3,3	3,4	2,0	2,0				
C ₁₆	30,2	22,4	81,0	78,6	81,8	77,7			40,5	35,1
									C ₁₆ 11,2	8,7

La réaction a donné pour 100 chaînes oléiques de départ :

	15'	30'	I H	2H
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^7-\text{COOH}$	24,3	1,9	2,3	19,0
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^8-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^6-\text{COOH}$	15,3	1,1	1,3	4,1
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^6-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^8-\text{COOH}$	19,5	-	0,7	5,0
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^9-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^5-\text{COOH}$	-	0,4		
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^5-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^9-\text{COOH}$	4,6	-		2,6
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{10}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^4-\text{COOH}$	5,4	0,4	0,1	
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^4-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^{10}-\text{COOH}$	1,2			
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{11}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^3-\text{COOH}$	-			
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^3-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^{11}-\text{COOH}$	-			
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^2-\text{COOH}$	-			
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{13}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}^2-\text{COOH}$	0,2	1,4		
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	-	10,9	28,8	4,5
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{COOH}$	22,4	67,7	49,9	30,6
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{13}-\text{COOH}$	1,3	2,0	2,0	
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{COOH}$	4,1	12,4	7,6	12,5
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{11}-\text{COOH}$		0,3	0,8	
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{10}-\text{COOH}$	1,5	1,5	1,2	5,0
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^9-\text{COOH}$			1,7	
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^8-\text{COOH}$			1,1	
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^7-\text{COOH}$			1,4	
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^6-\text{COOH}$			1,7	
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^5-\text{COOH}$			0,4	
isomères et $>\text{Cl}_6$				16,7
	100,0	100,0	100,0	100,0

C O N C L U S I O N S

Essais avec NaOH (exprimés en mûles)

260°

Produit brut-

Dans les essais pendant 30', 1 h et 2 h, les quantités d'acides inférieurs à C_{I4} n'excèdent pas 4 %.

Par contre les 2 essais pendant 4 h et 6 h montrent que les acides compris entre C_6 et C_{I2} augmentent avec la durée de l'expérience. Les quantités d'acide myristique et palmitique augmentent régulièrement en fonction du temps et deviennent pratiquement égales après 6 heures (env. 20%).

Les acides C_{I8} diminuent régulièrement et passent de 87,9% dans l'essai pendant 30' à 26,5 % dans l'essai de 6 heures.

Monoacides de coupure-

Acide caproïque : les essais de 30' et 6 heures en donnent la proportion la plus élevée (4,9% et 2,1%).

Acide heptanoïque : mêmes constatations : 11,6% pour 30' et 8,4 % pour 6 heures.

Acide caprylique : varie de 10,6 % à 20,3 %.

Acide pélargonique : diminue de 48,6% à 18,6%.

L'essai de 6 heures donne des quantités pratiquement égales d'acide caprylique et d'acide pélargonique.

Il y a donc augmentation régulière des quantités des acides en C_6 , C_7 et C_8 en fonction du temps. Le chiffre le plus élevé est obtenu par l'acide caprylique dont la quantité après 6 heures devient pratiquement égale à la quantité d'acide pélargonique trouvée dans cet essai.

Les proportions d'acide myristique ainsi que l'acide caprique augmentent régulièrement dans les mêmes conditions. Les essais de 4 et 6 heures donnent les plus grandes quantités d'acide caprylique et caprique.

Les acides myristique et palmitique sont en proportions égales après 6 heures. On constate que l'essai de 6 heures donne lieu à la formation appréciable d'acide laurique (4,3 %) tandis que les acides palmitique et myristique sont en proportion moindre par rapport au produit brut.

Toutes ces constatations prouvent qu'il y a isomérisation de $C_{I8=}$.

290°

Produit brut -

Les essais de 1h et 2h donnent lieu à des quantités négligeables d'acides inférieurs à C_{I4} . Les essais de 3 et 4 heures voient ces acides augmenter régulièrement. Leur quantité totale dans chacun de ces 2 essais n'excédant toutefois pas 10%.

Les acides myristique et palmitique augmentent considérablement C_{I4} varie de 6,7% à 9,6% et C_{I6} de 2,5% à 14,4 %.

Les acides $C_{I8=}$ diminuent de 83,7% dans l'essai d'une heure à 56,8 % après 4 heures.

Comme dans les essais à 260°, on trouve les mêmes constatations. On constate en outre dans l'essai de 4 heures une très faible formation d'acide stéarique due probablement à l'hydrogénation de l'acide oléique. Cette formation ne dépasse pas 1 %.

Monoacides de coupure -

Acide caproïque : les essais de 3h et 4h en donnent la proportion la plus élevée (5,7% et 4,7 %).

Acide heptanoïque : varie de 5,8% pour 1 h. à 9,1% pour 4 h.

Acide caprylique : se maintient entre 14,9% et 15,6% après 4 heures.

Acide pélargonique : diminue de 44,3% après 1 h à 13,4% après 4 heures.

Comme dans l'essai de 260° pendant 6 heures, nous avons dans l'essai de 290° pendant 4 heures, des quantités pratiquement égales d'acide caprylique et pélargonique.

Il y a donc comme à 260°, une augmentation régulière des quantités des acides en C₆, C₇ et C₈ en fonction du temps.

Comme à 260° également, les quantités de ces mêmes acides sont pour un même essai de plus en plus élevées de C₆ à C₈.

On constate l'augmentation régulière des acides supérieurs à C₉.

Les acides caprique, myristique et palmitique présentent une progression quantitative en fonction de la durée de l'essai.

Cette remarque est surtout valable pour l'acide palmitique.

L'isomérisation progressive de C₁₈ est constatée.

320°Produit brut -

Les essais de 15 et 30' donnent des quantités très faibles d'acides inférieurs à C₁₄. Les essais de 1h et 2h donnent des quantités de ces acides progressant en fonction de la durée de la réaction.

Celle-ci voit ~~comme~~ dans les essais à 260° et 290°, une progression régulière des acides monocarboxyliques qu'ils soient d'ailleurs inférieurs ou supérieurs à C₁₄.

Les acides en C_{18} diminuent régulièrement de 88,5% dans l'essai de 15' à 48,4 % dans l'essai de 2 heures.

Monoacides de coupure-

Acide caproïque : l'essai de 15' donne la proportion la plus élevée.

Acide heptanoïque : mêmes constatations.

Acide caprylique : varie de 10,5% à 15,5%. Ces chiffres sont sensiblement égaux à ceux obtenus dans les essais à 260°.

Acide pélarganique : diminue de 53,0% à 11,7%.

Toutefois, l'essai de 1 h présente la proportion la moins élevée de cet acide (10,2%).

Les quantités d'acide myristique et palmitique comme celles des acides inférieurs à C_9 croissent régulièrement.

Si l'essai de 1 heure donne des chiffres plus élevés que ceux obtenus après 15' et 30', il conserve de même avantage par rapport à l'essai de 2 heures. Cette remarque est valable pour les acides de coupure supérieurs à C_{11} .

Par contre, les acides inférieurs à C_{14} sont en proportion beaucoup plus élevée dans l'essai de 2 heures que dans l'essai après 1 heure.

Essais avec KOH260°Produit brut -

Les essais réalisés pendant 30', 1h30 et 3h30 sont comparatifs. Nous entendons par là que les résultats montrent une progression quantitative des acides monocarboxyliques et une diminution régulière de la quantité des acides C_{I8} .

Par contre, l'essai de 6h fait apparaître des conclusions assez différentes. Les acides inférieurs à C_{I4} sont en proportion notable. Les acides myristique et palmitique sont en quantité moindre. L'acide palmitique, en particulier, passe de 50,6% à 25,4% c.à.d. est réduit de moitié.

Cet essai voit la formation d'isomères C_{I2} et C_{I4} .

La proportion des acides en C_{I8} a proportionnellement augmenté.

Monoacides de coupure -

Les mêmes constatations peuvent être tirées. Les essais de 30', 1h30 et 3h30 montrent la progression régulière de l'acide palmitique. Par contre, l'acide myristique décroît (de 9,6% à 7,5%).

L'essai de 6h. fait apparaître comme dans le produit brut des conclusions différentes et semblables à celles énumérées ci-dessus.

A savoir, une proportion importante d'acides inférieurs à C_{I4} (environ 50%). Par rapport à l'essai de 3h30, si la quantité d'acide myristique a peu varié, l'acide palmitique au contraire diminue sensiblement (de 46,6% à 22,7%) ce qui semblerait indiquer une dégradation de l'acide palmitique.

L'acide pélargonique dont la diminution était régulière (de 37,3 % à 9,8 %) monte à 16,6 %.

Autre fait important : la présence d'un pic accolé au C_9 entre C_9 et C_{10} . Ce corps n'est pas un isomère de C_{10} .

Il existe en proportion notable..

Nous y reviendrons plus loin.

290°

Produit brut -

Les essais réalisés pendant 1 h, 2h et 3h sont également comparatifs.

On constate comme dans les autres conclusions une augmentation des acides monocarboxyliques en fonction du temps et une diminution correspondante de la quantité d'acide C_{18} .

A nouveau, l'essai le plus long soit 4h montre que la formation des acides myristique et palmitique est inférieure, ce qui semblerait donc indiquer, comme à 260° après 3h30, une dégradation de l'acide palmitique.

En outre, on constate la présence d'acide laurique et d'acide stéarique en quantité pratiquement équivalente (6,2% et 7,5%) C_{18} = diminue régulièrement.

Monoacides de coupure-

Les essais de 1 h et 2h voient les acides monocarboxyliques totaux c.à.d. présents et provenant de la coupure augmenter en fonction de la durée de réaction. L'essai de 3h montre une formation d'acide laurique très élevée ce qui se traduit par une diminution du pourcentage en acide palmitique de l'ordre de 20%. L'augmentation d'acide laurique est précisément de 20%.

L'essai extrême de 4h démontre quant à lui les mêmes constatations faites sur le produit brut à savoir la formation de pic non identifié tout comme dans l'essai à 260° pendant 6 heures.

320°

Produit brut-...

Les essais réalisés pendant 15' et 30' sont comparatifs. La quantité d'acides inférieurs à C_{12} est environ de 2 %. C_{12} et C_{13} représentent ensemble le même pourcentage. Si C_{14} varie peu, l'acide palmitique passe de 54,9 % à 67,7%. La proportion d'acide en C_{18} décroît de 25,5% à 11,6 %. Par contre , les essais de 1h et de 2h sont différents. Si la proportion des acides inférieurs à C_{12} et de l'acide myristique varie peu, l'acide palmitique diminue fortement pour ne représenter dans l'essai de 2h que la moitié de la quantité obtenue, après 30'. On constate la présence notable d'acide laurique et d'un acide monocarboxylique supérieur à C_{16} . Cette proportion d'acide laurique est la plus importante de tous les essais. Nous y reviendrons également plus loin.

Monoacides de coupure-

L'essai de 15' révèle la présence importante d'acides inférieurs à C_9 (C_6 : 1,2% C_7 : 4,8% C_8 : 19,5%) L'acide pélargonique diminue dans les 2 premiers essais (15' et 30') pour croître ensuite dans les 2 autres essais (1h et 2h). L'acide myristique et l'acide palmitique augmentent dans les mêmes conditions où l'acide pélargonique diminue c.à.d. augmentent après 15' et 30' puis diminuent après 1h et 2h. Il semblerait donc que la double liaison se déplacerait vers le groupement carboxyle pour former après 1 heure la quantité la plus élevée d'acide palmitique et d'acide heptadécène 2.301. Il y aurait dégradation de l'acide palmitique dans l'essai de 2 heures et retour de la double liaison vers le milieu de la chaîne.

Résultats avec NaOH

Il nous est paru intéressant d'établir les graphiques exprimant les variations des acides présents dans le produit brut de réaction et les divers acides $C_{18}^=$ en fonction du temps. Les pourcentages des différents acides figurent en ordonnée et le temps de réaction en abscisse.

Les divers acides $C_{18}^=$ sont écrits en faisant suivre la double liaison de 2 chiffres représentant les 2 atomes de carbone numérotés à partir du groupement carboxyle, entre lesquels se trouve la double liaison.

Ainsi $C_{18}^= 4,5$ indique l'acide en C_{18} comportant une double liaison située entre les atomes de carbone occupant les positions 4 et 5 à partir du groupement carboxyle.

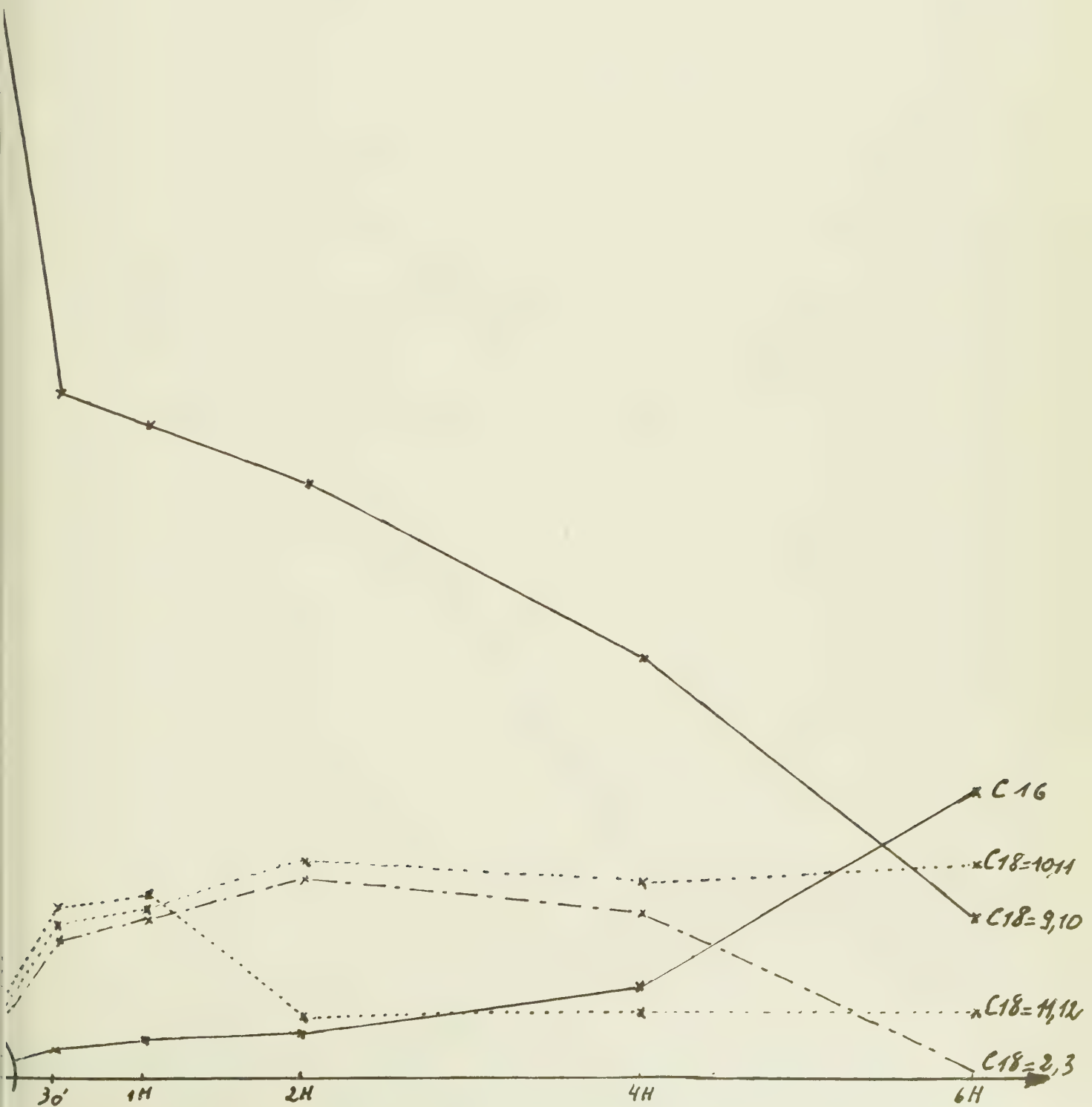
Résultats avec KOH.

Comme nous avons procédé par la suite aux essais avec KOH et acide oléique rigoureusement pur, les graphiques des résultats avec la potasse seront établis suivant les chiffres obtenus au Chapitre IV P.I06 et P.II0.

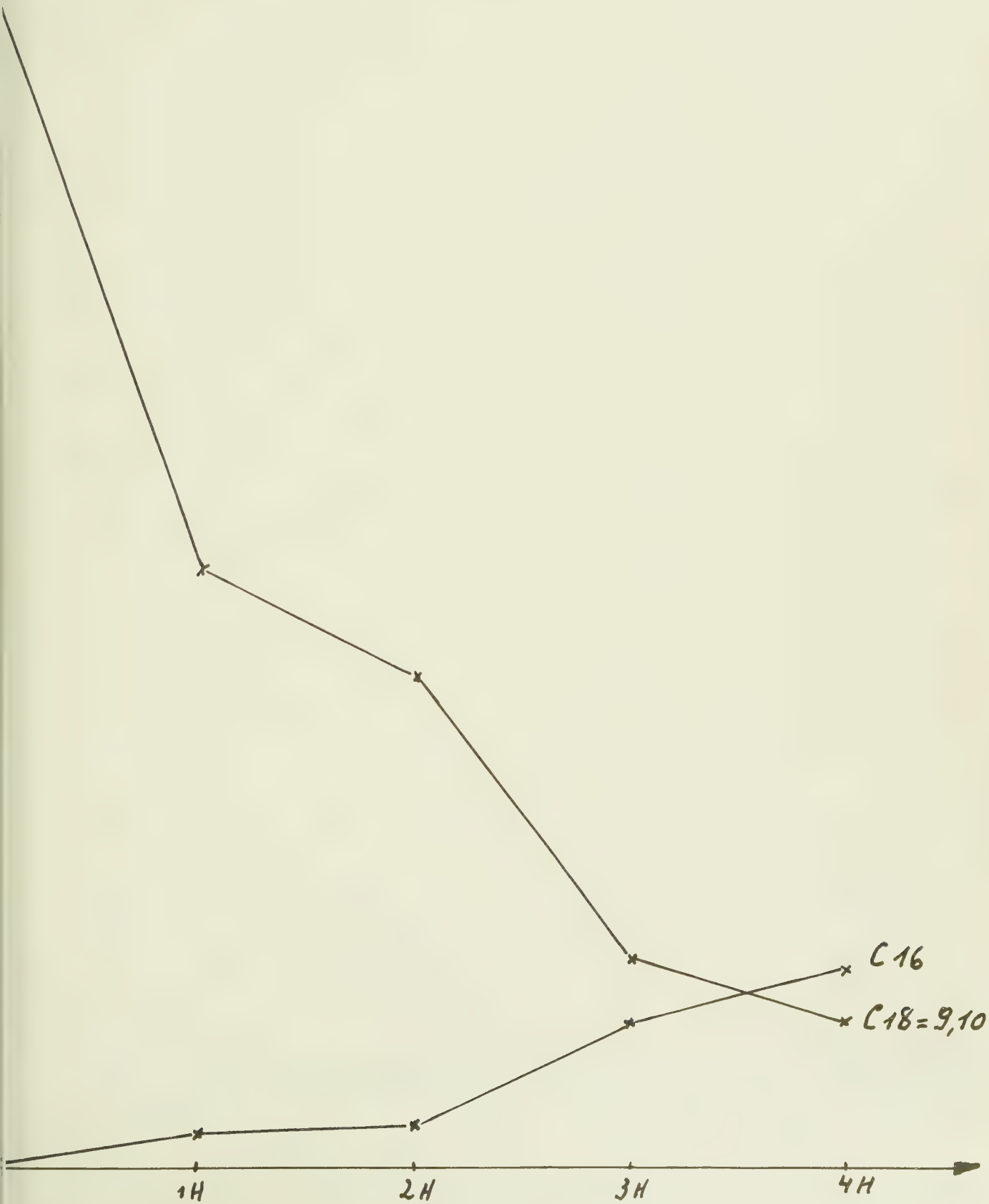
NaOH 260°



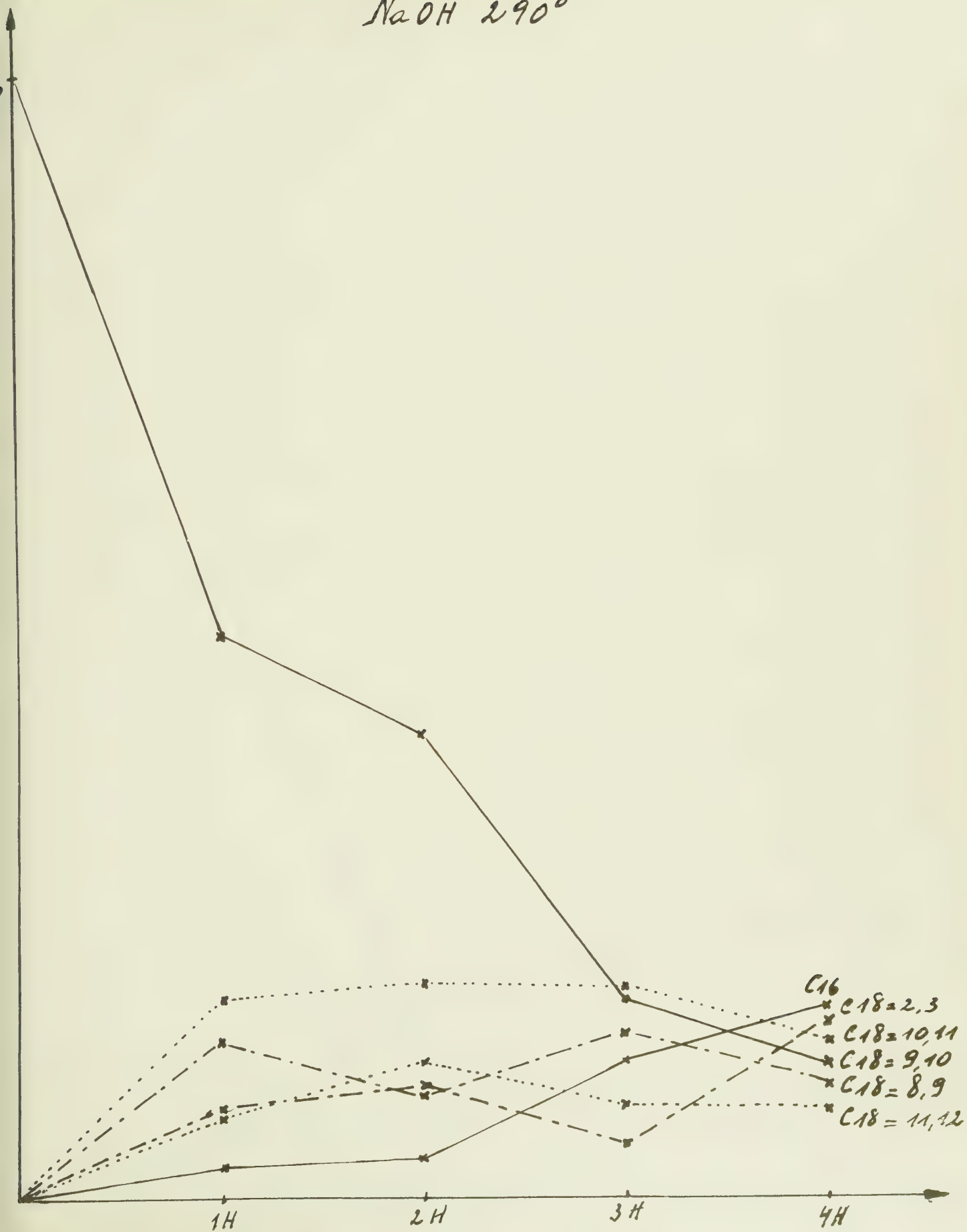
NaOH 260°



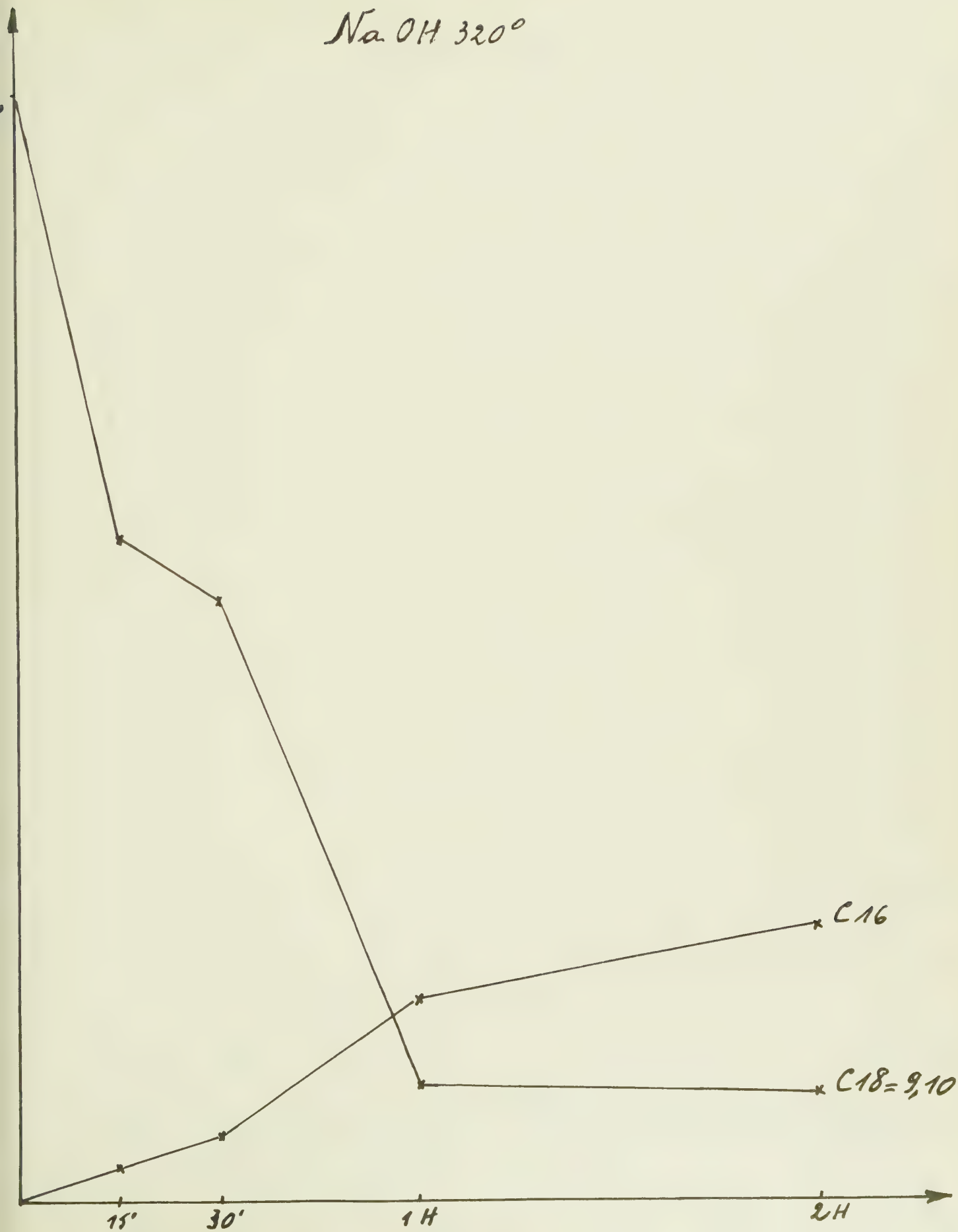
NaOH 290°



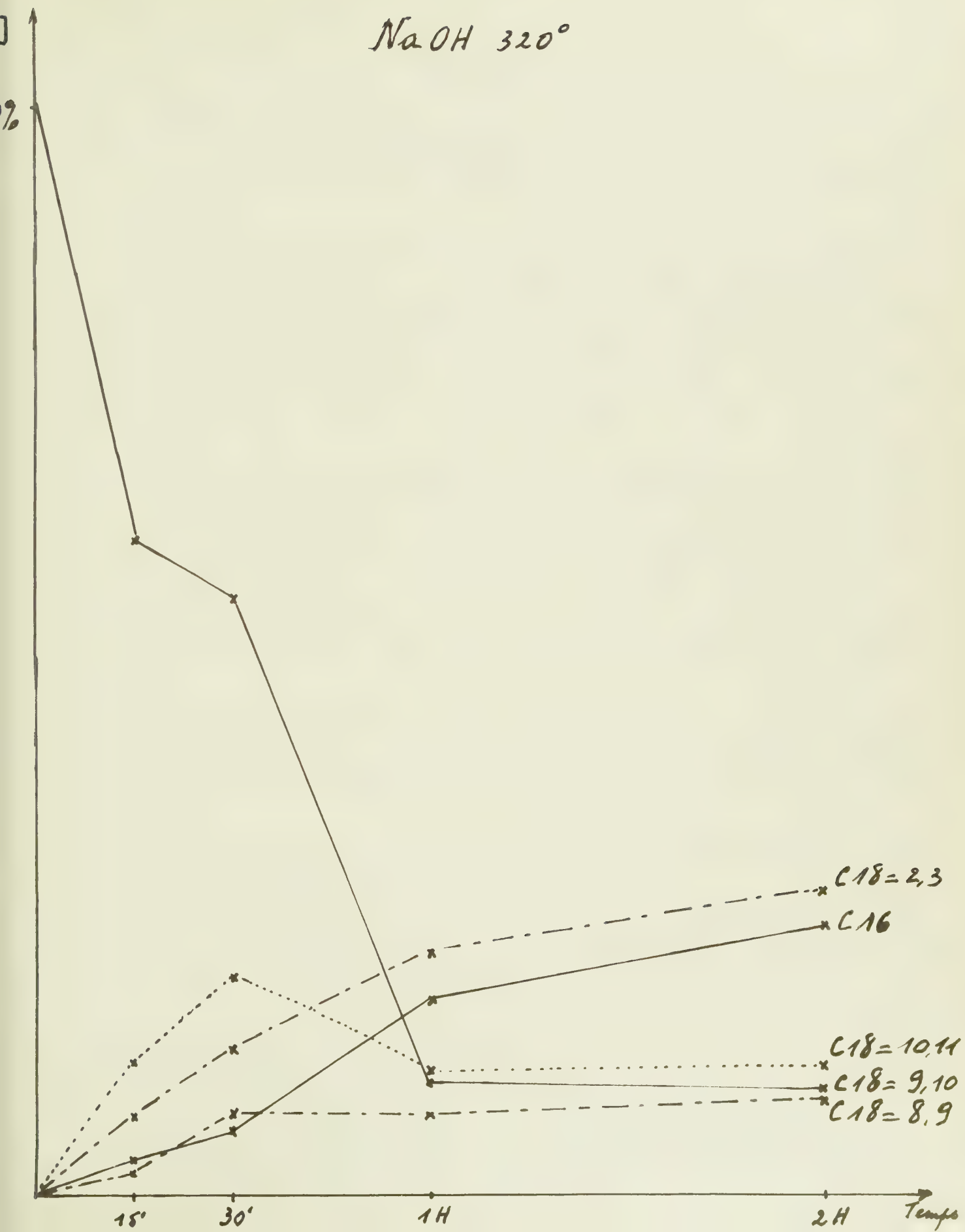
NaOH 290°



NaOH 320°



NaOH 320°



C H A P I T R E I V :

=====

Résultats expérimentaux obtenus à partir d'acides saturés d'une part et d'acide oléique pur d'autre part.

=====

Les fusions alcalines réalisées avec NaOH et surtout avec KOH, démontrent qu'il y a formation dans le produit brut de réaction d'acides monocarboxyliques autres que l'acide palmitique, en particulier l'acide myristique, l'acide laurique et dans certains cas un acide monocarboxylique supérieur à C_{16} . Elles font également apparaître la présence d'un pic non identifié entre C_9 et C_{10} .

Ces différentes constatations nous ont amenés à déterminer l'influence des alcalis sur l'acide palmitique et l'acide myristique.

En effet, comme nous l'avions signalé au Chapitre II, l'acide myristique provenant de la fusion de l'acide oléique pur représentait 12,6% dans l'essai à 320° pendant 2 heures avec KOH.

Il s'est confirmé que les proportions d'acide myristique augmentent en général avec la formation plus importante d'acide palmitique.

En outre, la réaction de Varrentrapp conduisant à la production maximale d'acide palmitique, nous avons constaté que cette formation dans les essais à 260° , 290° et 320° passe par un maximum puis décroît.

Cette constatation implique, à priori, des limites de temps suivant la température, d'après les résultats obtenus.

Toutefois, ce n'est que par l'utilisation d'acide oléique pur exempt d'acide polyinsaturés et d'acides monocarboxyliques que ces hypothèses pourront être exactement établies.

Nous diviserons donc ce chapitre en 2 parties, la première comportera l'étude des fusions alcalines de l'acide palmitique et de l'acide myristique respectivement avec NaOH et KOH, la seconde précisant la réaction de Varrentrapp par les fusions alcalines d'acide oléique rigoureusement pur.

Ière partieFusions alcalines de l'acide palmitique-

L'acide palmitique utilisé pour les essais est pur.

La chromatographie en phase gazeuse de l'ester méthylique donne un seul pic en C_{16} . Il en est de même pour l'acide palmitique ayant été soumis à la coupure oxydante au moyen du mélange périodate-permanganate. Un seul pic en C_{16} a été décelé.

Les fusions alcalines ont été réalisées avec la potasse et avec la soude aux températures et temps extrêmes c'est à dire 260° pendant 6 heures et 320° pendant 2 heures.

Comme pour les essais avec l'acide oléique, nous avons utilisé 8 mûles d'alcali pour 1 mûle d'acide palmitique.

Résultats du traitement de l'acide palmitique par NaOH.

	260° 6 H		320° 2 H	
<u>Produit brut</u>	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles
C ₆	0,2	0,4	0,3	0,6
C ₇	0,2	0,4	0,7	1,2
C ₈	0,4	0,6	1,1	1,8
C ₉	0,3	0,4	1,2	1,8
n. id.	5,4	7,7	-	-
C ₁₀	0,6	0,8	1,4	1,9
C ₁₁	1,0	1,3	1,4	1,8
C ₁₂	0,9	1,1	1,6	1,9
C ₁₃	0,9	1,0	1,1	1,2
C ₁₄	2,5	2,7	8,1	8,6
C ₁₅	3,4	3,4	0,9	0,9
E ₁₆	84,2	80,2	82,2	78,3
<u>Monoacides de coupure</u>				
C ₆	0,4	0,8	0,1	0,2
C ₇	0,6	1,0	0,5	0,9
C ₈	0,8	0,9	0,7	1,1
C ₉	0,8	0,9	1,0	1,5
C ₁₀	1,3	1,5	0,8	1,1
C ₁₁	1,3	1,5	0,8	1,1
C ₁₂	1,5	1,7	1,7	2,1
C ₁₃	1,5	1,6	0,7	0,8
C ₁₄	2,8	2,6	5,9	6,4
C ₁₅	3,8	3,8	1,3	1,6
C ₁₆	85,2	83,7	86,5	83,2

Résultats du traitement de l'acide palmitique par KOH.

260° 6 H			320° 2 H		
<u>Produit brut</u>					
	% en poids	% en mûles		% en poids	% en mûles
h.id.	0,5	0,7	C ₆	0,1	0,2
n.id.	5,5	7,2	C ₇	0,2	0,4
C _{II}	1,1	1,6	C ₈	0,4	0,7
C _{I2}	1,4	1,7	C ₉	0,4	0,6
C _{I3}	1,6	1,8	C _{I0}	0,6	0,8
C _{I4}	3,4	3,6	C _{II}	0,6	0,8
C _{I5}	3,7	3,7	C _{I2}	2,2	2,6
C _{I6}	82,8	79,7	C _{I3}	0,6	0,7
<u>Monoacides de coupure</u>			C _{I4}	11,9	12,8
C ₆	0,2	0,3	C _{I5}	0,5	0,5
C ₇	0,6	1,1	C _{I6}	82,5	79,9
C ₈	0,8	1,3			
C ₉	1,1	1,7			
n.id.	2,6	2,6			
C _{I0}	1,1	1,5			
C _{II}	1,3	1,7			
C _{I2} iso	0,3	0,4			
C _{I2}	1,5	1,8			
C _{I3}	1,7	1,9			
C _{I4}	4,0	4,3			
C _{I5}	4,0	4,1			
C _{I6}	80,8	77,3			

Fusions alcalines de l'acide myristique.

L'acide myristique utilisé pour les essais a donné la composition suivante :

	% en poids	% en m ^ô les
C _{I2}	1,7	1,9
C _{I4}	96,0	96,1
C _{I6}	2,0	1,8
C _{I8}	0,3	0,2

Les fusions ont été réalisées de la même manière que celle employée pour l'acide palmitique.

Nous avons donc utilisé les mêmes températures et les mêmes durées de réactions.

Une m^ôle d'acide myristique a réagi avec 8 m^ôles d'alcali comme dans les essais précédents.

Résultats du traitement de l'acide myristique par NaOH.

<u>260° C.</u>		
<u>Produit brut</u>	<u>% en poids</u>	<u>% en moles</u>
C ₆	1,0	1,7
C ₇	1,3	2,0
C ₈	2,1	3,0
C ₉	1,9	2,5
n.id.	10,0	12,4
C ₁₀	2,3	2,7
C ₁₁	2,4	2,7
C ₁₂	6,5	6,7
C ₁₃	5,0	5,0
C ₁₄	63,0	58,2
C ₁₆	4,0	3,3
<u>Monoacides de coupure</u>		
C ₆	0,2	0,4
C ₇	1,2	2,0
C ₈	2,5	3,8
C ₉	2,8	3,8
C ₁₀	3,3	3,8
C ₁₁	2,8	3,1
C ₁₂	7,4	8,1
C ₁₃	5,5	5,6
C ₁₄	71,0	66,5
C ₁₆	3,3	2,9

Résultats du traitement de l'acide myristique par KOH.

		<u>260° 6 H</u>		<u>320° 2 H</u>	
<u>Produit brut</u>					
	% en poids	% en mûles		% en poids	% en mûles
C ₇	0,5	0,6	C ₈	0,3	0,5
n.id.	6,0	7,1	C ₉	0,1	0,1
C ₁₁	1,3	1,7	C ₁₀	1,1	1,4
C ₁₂	4,9	5,3	C ₁₁	0,4	0,5
C ₁₃	2,6	2,7	C ₁₂	8,5	9,4
C ₁₄	79,8	78,5	C ₁₃	1,1	1,1
C ₁₆	4,9	4,1	C ₁₄	84,5	83,4
			C ₁₆	4,0	3,6

Monoacides de coupure

C ₇	0,2	0,3	C ₆	0,2	0,4
C ₈	0,7	1,0	C ₇	0,3	0,5
C ₉	0,9	1,4	C ₈	0,5	0,8
n.id.	2,1	2,5	C ₉	0,4	0,6
C ₁₀	2,0	2,6	C ₁₀	1,1	1,4
C ₁₁	2,1	2,5	C ₁₁	0,5	0,6
C ₁₂	7,0	7,7	C ₁₂	6,2	6,8
C ₁₃	3,8	4,8	C ₁₃	1,0	1,0
C ₁₄	75,3	73,0	C ₁₄	85,9	84,5
C ₁₅	0,3	0,3	C ₁₆	3,4	3,0
C ₁₆	5,6	4,7	C ₁₈	0,5	0,4

Conclusions

Résultats du traitement de l'acide palmitique par les alcalis.

I. KOH et NaOH 260° 6 H.

L'analyse du produit brut de la réaction permet de déceler à nouveau la présence du pic non identifié trouvé dans les fusions de l'acide oléique. Le pic provient donc de la dégradation de l'acide palmitique. Ce pic n'est pas négligeable puisqu'il représente respectivement 7,7% avec NaOH et 7,2% avec KOH.

La dégradation de l'acide palmitique est de l'ordre de 20%.

Il y a formation de 3% d'acide myristique avec NaOH et 4% avec KOH.

L'analyse des monoacides après coupure oxydante confirme ces résultats.

Le pic non identifié sera discuté plus loin, mais n'apparaît plus.

2. KOH et NaOH 320° 2 H.

Comme dans les essais avec l'acide oléique, nous ne constatons pas la présence d'un pic indéterminé.

Par contre, la dégradation de l'acide palmitique reste de l'ordre de 20%.

La formation d'acide myristique représente 10% environ soit la moitié de cette dégradation.

La coupure oxydante ne modifie pas les résultats constatés.

Le pic non identifié n'apparaissant pas dans l'essai de 320° pendant 2 heures, il est probable qu'il s'agisse d'un corps volatil à cette température.

Il faut noter que les différences entre le produit brut et les monoacides de coupure sont probablement dues à des pertes par volatilité ou solubilité. En effet, en théorie, il ne devrait pas y avoir de différences.

Résultats du traitement de l'acide myristique par les alcalis.

I. KOH et NaOH 260° 6 H.

L'analyse du produit brut de la réaction démontre la présence de pic non identifié avec l'acide oléique et, comme nous venons de le voir, avec l'acide palmitique.

La dégradation de l'acide myristique est comme celle de l'acide palmitique, de l'ordre de 20% dans les essais avec KOH.

Elle donne lieu à une formation appréciable d'acide laurique.

L'analyse après coupure oxydante confirme ces résultats.

Il faut toutefois remarquer que le pic non identifié disparaît complètement après coupure oxydante dans les essais avec NaOH et diminue fortement dans les essais avec KOH.

2. KOH 320° 2 H.

Comme pour l'acide palmitique, nous n'avons pas décelé la présence du pic non identifié donc probablement volatil à cette température. La dégradation constatée à la température de 320° avec KOH donne lieu à la formation d'acides supérieurs à C_{14} ce qui n'était pas le cas pour l'acide palmitique. Ce dernier dans aucun cas n'a donné naissance à des acides monocarboxyliques supérieurs.

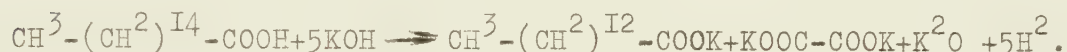
L'étude de la dégradation de l'acide myristique est évidemment de loin moins importante que celle de l'acide palmitique car les quantités de cet acide sont formées en proportion relativement faible. Elle ne peut donc pratiquement pas influencer la fusion de l'acide oléique que nous étudions.

La dégradation des acides palmitique et myristique.

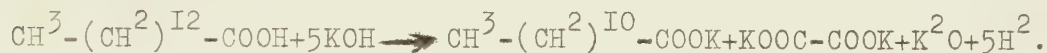
Les résultats expérimentaux montrent que cette dégradation ne dépasse pas 20% et qu'il reste dans la majeure partie du produit obtenu, l'acide gras monocarboxylique de départ.

L'acide dégradé donne lieu chaque fois à la plus grande formation de son homologue pair inférieur.

La réaction de dégradation de l'acide palmitique pourrait être représentée de la manière suivante :



De même, pour l'acide myristique, on aurait :



2ème partie.Essais avec l'acide oléique pur.

L'acide oléique utilisé pour les essais est exempt d'acides monocarboxyliques et d'acide linoléique.

Il donne par la chromatographie de son ester méthylique un seul pic en C_{18} .

Les fusions alcalines ont été réalisées avec KOH à 260° et 320°.

A 260°, les temps de réaction sont 30', 1 H, 2 H, 3 H, 4 H et 6 H.

A 320°, ils sont de 15', 30', 1 H et 2 H.

Résultats du traitement par KOH à 260°

Produit brut

	30'		I H		2 II	
	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles
C ₆	0,1	0,2	0,2	0,4	0,1	0,2
C ₇	0,2	0,4	0,4	0,8	0,5	0,9
C ₈	0,3	0,6	0,5	0,9	0,6	1,0
C ₉	0,3	0,5	0,4	0,7	0,8	1,2
C ₁₀	0,1	0,2	0,4	0,6	0,5	0,7
C ₁₁	-	-	0,4	0,6	0,2	0,3
C ₁₂	0,1	0,2	0,2	0,3	0,2	0,8
C ₁₃	0,1	0,1	0,2	0,3	0,2	0,2
C ₁₄	1,0	1,2	2,0	2,3	2,4	2,6
C ₁₅	0,1	0,1	0,5	0,6	0,9	0,9
C ₁₆	4,0	4,4	27,5	29,1	76,3	76,0
C ₁₆ =	93,7	92,1	67,3	63,5	16,7	15,0

Résultats du traitement par KOH à 260°

	3 H		Produit brut 4 H		6 H	
	% en poids	% en mols	% en poids	% en mols	% en poids	% en mols
C ₆			0,4	0,8	0,3	0,6
C ₇			0,7	1,0	1,7	2,8
C ₈	0,3	0,6	1,3	2,2	3,3	5,1
C ₉	0,7	1,2	1,4	2,2	4,0	5,6
C ₁₀	0,2	0,3	0,8	1,2	2,4	3,1
C ₁₁	0,1	0,1	0,5	0,7	2,4	2,9
n. ident.					15,7	19,1
C ₁₂ iso	0,1	0,1	0,3	0,4	-	-
C ₁₂	0,2	0,2	0,5	0,6	0,5	0,5
C ₁₃	0,3	0,5	0,5	0,6	1,2	1,3
C ₁₄	2,4	2,8	3,2	3,5	C ₁₄ iso 0,8 4,0	0,8 4,0
C ₁₅	0,7	0,7	1,0	1,0	2,4	2,3
C ₁₆	84,9	84,5	56,7	56,3	31,3	28,2
C ₁₈	10,0	9,0	32,5	29,5	25,3	20,3
					> C ₁₆ 4,7	3,4

Résultats du traitement par KOH 260°

	30'		Monoacides de coupure		2	
	% en poids	% en mûles	I H % en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles
C ₆	I,0	I,4	I,4	2,3	0,7	I,3
C ₇	5,8	7,3	4,2	6,4	I,6	2,8
C ₈	I7,5	20, I	IO,0	I3,9	2,5	4,0
C ₉	42,2	44,3	I2,6	I6, I	3,3	4,8
C _{IO}	IO,6	IO,2	3,8	4,4	I,9	2,5
C _{II}	2, I	2,0	2,4	2,6	0,9	I, I
C _{I2}	0,8	0,7	0,8	0,8	C _{I2} iso 0,7 0,4	0,8 0,4
C _{I3}	0, I	0, I	0,8	0,7	0,4	0,4
C _{I4}	2,3	I,7	3,4	3, I	2,7	2,8
C _{I5}	0, I	0, I	I,3	I, I	I, I	I, I
C _{I6}	I7,5	I2, I	59,3	48,6	83,8	78,0

Résultats du traitement par KOH 260°

Monoacides de coupure

	3 H			4 H			6 H		
	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en mûles
C ₆	0,1	0,2	0,4			0,8			
C ₇	0,5	0,9	0,6			1,0	1,3		2,0
C ₈	0,9	1,5	2,0			3,2	6,0		8,5
C ₉	0,3	1,2	3,3			4,9	9,5		11,1
C ₁₀	0,5	0,7	3,0			4,0	6,6		7,9
C ₁₁	0,3	0,4	1,5			1,9	3,3		3,7
C ₁₂ iso	0,2	0,2					n.id. 20,0		23,4
C ₁₂	0,3	0,4	1,3			1,3	1,1		1,1
C ₁₃	0,5	0,5	0,9			1,0	2,0		2,0
C ₁₄	2,4	2,8	4,5			4,7	4,6		4,2
C ₁₅	0,9	0,9	1,8			1,8	3,1		2,7
C ₁₆	93,0	90,3	80,9			75,5	43,5		33,4

Répartition des acides de coupure.

L'analyse du produit brut de réaction permet de déterminer la teneur en acide oléique et ses isomères ainsi que les quantités d'acides monocarboxyliques formés.

Après coupure oxydante, les acides monocarboxyliques voient leur teneur augmenter d'une quantité provenant de l'isomérisation de l'acide oléique à leur position.

Comme nous l'avons déterminé cette isomérisation progressive de l'acide oléique, nous pouvons l'établir de façon précise par la différence entre l'acide de coupure et le même acide correspondant dans le produit brut.

Cette différence représente ainsi la quantité d'acide oléique isomérisé à cette position c'est à dire là où la double liaison a migré .

On constate que dans certains des résultats, les acides de coupure sont légèrement inférieurs, en quantité, aux acides correspondants du produit brut. Il y a probablement des pertes par volatilité.

Il convient pour ces raisons, d'étudier , pour l'obtention de résultats rigoureux, la répartition des monoacides de coupure sur les fusions alcalines de l'acide oléique pur à 260° et à 320° avec KOH.

Acides de coupure du traitement par KOH à 520°

	I 5'			30'			I H			2 H		
	initial. présents	après coupure	dif- fé- rence	pré- sents	après coupure	dif- fé- rence	pré- sents	après coupure	dif- fé- rence	pré- sents	après coupure	dif- fé- rence
C ₆	0,2	28,7	0,5	0,4	1,3	0,9	0,4	0,4	0,4			
C ₇	0,6	2,1	1,5	0,8	3,0	2,2	0,2	1,3	1,1			
C ₈	1,2	5,3	4,1	1,7	4,3	2,6	0,9	1,0	0,1			
C ₉	1,2	5,8	4,6	1,6	3,8	2,2	0,8	1,2	0,4			
C ₁₀	0,4	4,5	4,1	0,3	2,4	2,1	0,3	0,4	0,1			
C ₁₁	0,4	2,0	1,6	0,3	1,3	1,0	0,3	0,3	-			
C ₁₂	0,4	0,9	0,5	0,4	0,8	0,4	0,5	0,5	-	3,0	3,2	0,2
C ₁₃	0,5	0,6	0,1	0,4	0,4	0	0,4	0,6	0,2			
C ₁₄	3,0	3,2	0,2	2,4	2,5	0,1	4,2	4,3	0,1	7,5	8,0	0,5
C ₁₅	1,2	1,4	0,2	0,7	1,3	0,6	1,0	1,0	-	2,5	2,7	0,2
C ₁₆	67,6	73,5	5,9	72,3	78,9	5,6	88,2	88,9	0,7	79,2	86,1	6,9

Acides de coupure du traitement par KCl 200

	3 H			4 H			5 H		
	initial. présents	après coupure	diffé- rence	présents	après coupure	diffé- rence	présents	après coupure	diffé- rence
C ₆		0,2	0,2	0,8	0,8	0	0,6		
C ₇		0,9	0,9	1,0	1,0	0	2,8	2,0	
C ₈	0,6	1,5	0,9	2,2	3,2	1,0	5,1	8,5	3,4
C ₉	1,2	1,2	0	2,2	4,8	2,6	5,6	11,1	5,5
C ₁₀	0,3	0,7	0,4	1,0	4,0	2,8	3,1	7,9	4,8
C ₁₁	0,1	0,4	0,3	0,7	1,9	1,2	2,9	3,7	0,8
C ₁₂ iso	0,1	0,2	0,1				n.id. 12,1	23,4	4,3
C ₁₂	0,2	0,4	0,2	0,6	1,3	0,7	0,5	1,1	0,6
C ₁₃	0,5	0,5	0	0,6	1,0	0,4	1,3	2,0	0,7
C ₁₄	2,8	2,8	0	3,5	4,7	1,2	4,0	4,2	0,2
C ₁₅	0,7	0,9	0,2	1,0	1,8	0,8	2,3	2,7	0,4
C ₁₆	84,5	90,3	5,8	56,2	75,5	19,3	29,2	33,4	5,2
							> C ₁₆	3,4	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000	1001	1002	1003	1004	1005	1006	1007	1008	1009	1010	1011	1012	1013	1014	1015	1016	1017	1018	1019	1020	1021	1022	1023	1024	1025	1026	1027	1028	1029	1030	1031	1032	1033	1034	1035	1036	1037	1038	1039	1040	1041	1042	1043	1044	1045	1046	1047	1048	1049	1050	1051	1052	1053	1054	1055	1056	1057	1058	1059	1060	1061	1062	1063	1064	1065	1066	1067	1068	1069	1070	1071	1072	1073	1074	1075	1076	1077	1078	1079	1080	1081	1082	1083	1084	1085	1086	1087	1088	1089	1090	1091	1092	1093	1094	1095	1096	1097	1098	1099	1100	1101	1102	1103	1104	1105	1106	1107	1108	1109	1110	1111	1112	1113	1114	1115	1116	1117	1118	1119	1120	1121	1122	1123	1124	1125	1126	1127	1128	1129	1130	1131	1132	1133	1134	1135	1136	1137	1138	1139	1140	1141	1142	1143	1144	1145	1146	1147	1148	1149	1150	1151	1152	1153	1154	1155	1156	1157	1158	1159	1160	1161	1162	1163	1164	1165	1166	1167	1168	1169	1170	1171	1172	1173	1174	1175	1176	1177	1178	1179	1180	1181	1182	1183	1184	1185	1186	1187	1188	1189	1190	1191	1192	1193	1194	1195	1196	1197	1198	1199	1200	1201	1202	1203	1204	1205	1206	1207	1208	1209	1210	1211	1212	1213	1214	1215	1216	1217	1218	1219	1220	1221	1222	1223	1224	1225	1226	1227	1228	1229	1230	1231	1232	1233	1234	1235	1236	1237	1238	1239	1240	1241	1242	1243	1244	1245	1246	1247	1248	1249	1250	1251	1252	1253	1254	1255	1256	1257	1258	1259	1260	1261	1262	1263	1264	1265	1266	1267	1268	1269	1270	1271	1272	1273	1274	1275	1276	1277	1278	1279	1280	1281	1282	1283	1284	1285	1286	1287	1288	1289	1290	1291	1292	1293	1294	1295	1296	1297	1298	1299	1300	1301	1302	1303	1304	1305	1306	1307	1308	1309	1310	1311	1312	1313	1314	1315	1316	1317	1318	1319	1320	1321	1322	1323	1324	1325	1326	1327	1328	1329	1330	1331	1332	1333	1334	1335	1336	1337	1338	1339	1340	1341	1342	1343	1344	1345	1346	1347	1348	1349	1350	1351	1352	1353	1354	1355	1356	1357	1358	1359	1360	1361	1362	1363	1364	1365	1366	1367	1368	1369	1370	1371	1372	1373	1374	1375	1376	1377	1378	1379	1380	1381	1382	1383	1384	1385	1386	1387	1388	1389	1390	1391	1392	1393	1394	1395	1396	1397	1398	1399	1400	1401	1402	1403	1404	1405	1406	1407	1408	1409	1410	1411	1412	1413	1414	1415	1416	1417	1418	1419	1420	1421	1422	1423	1424	1425	1426	1427	1428	1429	1430	1431	1432	1433	1434	1435	1436	1437	1438	1439	1440	1441	1442	1443	1444	1445	1446	1447	1448	1449	1450	1451	1452	1453	1454	1455	1456	1457	1458	1459	1460	1461	1462	1463	1464	1465	1466	1467	1468	1469	1470	1471	1472	1473	1474	1475	1476	1477	1478	1479	1480	1481	1482	1483	1484	1485	1486	1487	1488	1489	1490	1491	1492	1493	1494	1495	14
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	----

Conclusions des essais avec KOH à 260°

La réaction a donné pour 100 chaînes oléiques de départ :

	30'	1 H	2 H	3 H	4 H	6 H
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^7-\text{CO}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^7-\text{COOH}$	45,8	15,4	3,6	-	2,6	5,5
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^8-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^6-\text{COOH}$	10,0	3,8	1,8	0,4	2,8	4,8
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^6-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^8-\text{COOH}$	19,5	13,0	3,0	0,9	1,0	3,4
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^9-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^5-\text{COOH}$	2,0	2,0	0,8	0,3	1,2	0,8
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^5-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^9-\text{COOH}$	6,9	5,6	1,9	0,9	-	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{10}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^4-\text{COOH}$	0,5	0,5	0,2	0,2	0,7	0,6
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^4-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^{10}-\text{COOH}$	1,2	1,9	1,1	0,2	-	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{11}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^3-\text{COOH}$	-	0,4	0,2	-	0,4	0,7
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^3-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^{11}-\text{COOH}$	-	-	-	-	-	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^2-\text{COOH}$	0,5	0,8	0,2	-	1,2	0,2
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^{12}-\text{COOH}$	-	0,5	0,2	0,2	0,8	0,4
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	7,7	19,5	2,0	5,8	19,3	5,2
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{COOH}$	4,4	29,1	76,0	84,5	56,2	28,2
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{13}-\text{COOH}$	0,1	0,6	0,9	0,7	1,0	2,3
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{COOH}$	1,2	2,3	2,6	2,8	3,5	4,0
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{11}-\text{COOH}$	0,1	0,3	0,2	0,5	0,6	1,3
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{10}-\text{COOH}$	0,2	0,3	0,2	0,2	0,6	0,5
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^9-\text{COOH}$	-	0,6	0,3	0,1	0,7	2,9
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^8-\text{COOH}$	0,2	0,6	0,7	0,3	1,2	3,1
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^7-\text{COOH}$	0,5	0,7	1,2	1,2	2,2	5,6
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^6-\text{COOH}$	0,6	0,9	1,0	0,6	2,2	5,1
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^5-\text{COOH}$	0,4	0,8	0,9	-	1,0	2,0
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^4-\text{COOH}$	0,2	0,4	0,2	-	0,8	-
iso et non id.			0,8	0,2		23,4
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Résultats du traitement par KOH 320°

Produit brut

	I 5'		30'		I H		2 H	
	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles
C ₆	0,1	0,2	0,2	0,4				
C ₇	0,3	0,6	0,4	0,8	0,1	0,2		
C ₈	0,7	1,2	1,0	1,7	0,5	0,9		
C ₉	0,8	1,2	1,0	1,6	0,5	0,8		
C ₁₀	0,3	0,4	0,2	0,3	0,2	0,3		
C ₁₁	0,3	0,4	0,2	0,3	0,2	0,3		
C _{12 iso}	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1		
C ₁₂	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	2,4	3,0
C ₁₃	0,4	0,5	0,4	0,4	0,3	0,4		
C ₁₄	2,7	3,0	2,2	2,4	3,8	4,2	6,8	7,5
C ₁₅	1,1	1,2	0,7	0,7	1,0	1,0	2,4	2,5
C ₁₆	67,1	67,6	72,5	72,3	89,1	88,2	79,6	79,2
C ₁₈	25,3	23,2	20,5	18,5	3,8	3,3	8,8	7,8 (°)

(°) Ce dernier chiffre indique qu'il y a probablement perte d'acides inférieurs.

Résultats du traitement par KOH 320°

	Monocides de coupure						2 H		
	I 5'		30'		I H		% en poids	% en moles	% en moles
C ₆	% en poids	% en moles	% en poids	% en moles	% en poids	% en moles			
C ₇	0,4	0,7	0,7	1,3	0,2	0,4			
C ₈	1,2	2,1	1,7	3,0	0,7	1,3			
C ₉	3,4	5,3	2,7	4,3	0,6	1,0			
C ₁₀	4,0	5,8	2,6	3,8	0,8	1,2			
C ₁₁	3,4	4,5	1,8	2,4	0,3	0,4			
C ₁₂	1,6	2,0	1,0	1,3	0,2	0,3			
C ₁₃	0,8	0,9	0,7	0,8	0,4	0,5	2,6		3,2
C ₁₄	0,6	0,6	0,4	0,4	0,5	0,6	-		-
C ₁₅	3,2	3,2	2,4	2,5	4,0	4,3	7,3		8,0
C ₁₆	1,4	1,4	1,3	1,3	1,0	1,0	2,3		2,7
	80,0	73,5	84,7	78,9	91,3	88,9	87,8		85,1

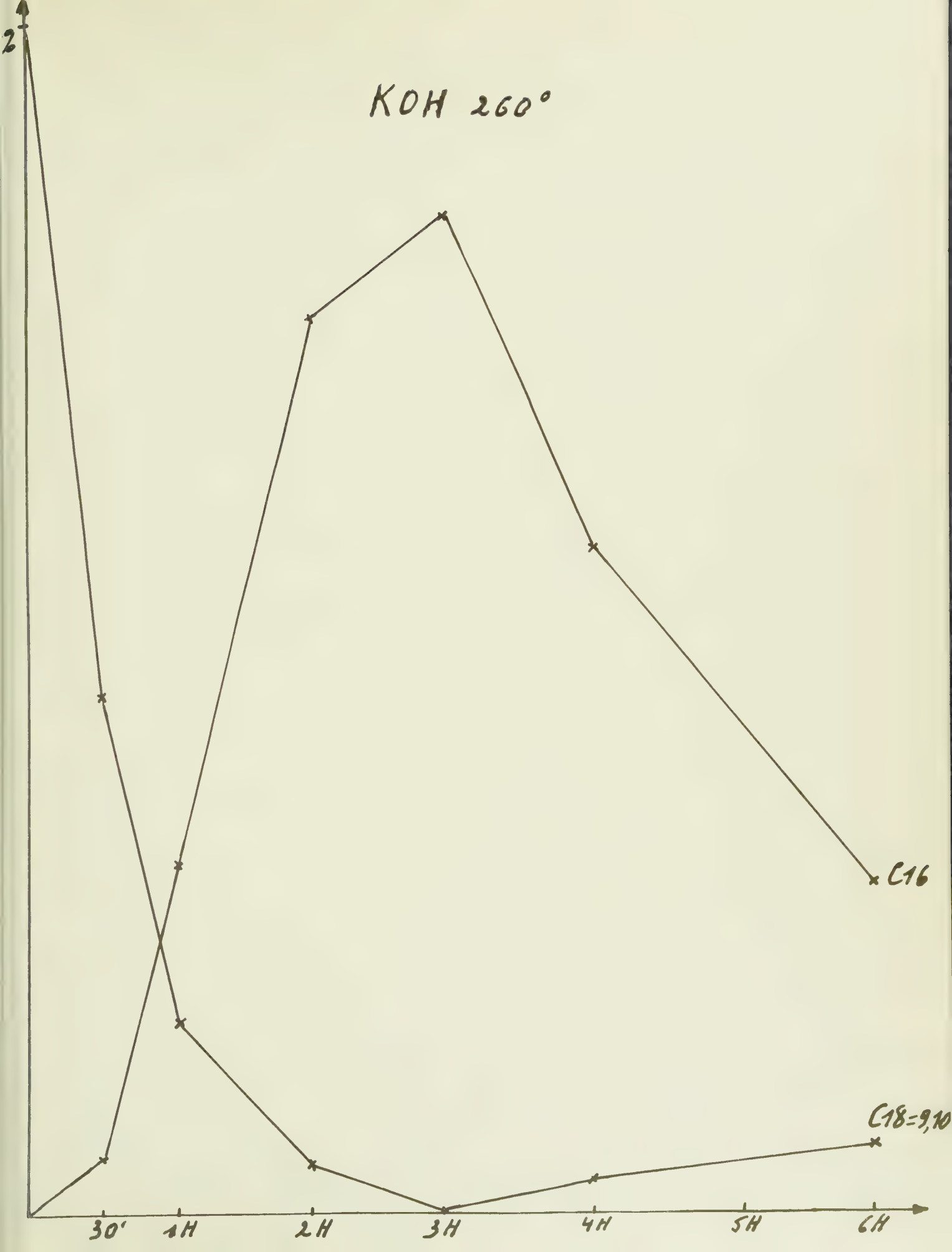
Acides de coupure du traitement par KOH à 520°

	15'			30'			I H			2 H		
	initial. présents	après coupure	dif- fé- rence	pré- sents	après coupure	dif- fé- rence	pré- sents	après coupure	dif- féren- ce	pré- sents	après coupure	dif- féren- ce
C ₆	0,2	0,7	0,5	0,4	1,5	0,9		0,4	0,4			
C ₇	0,6	2,1	1,5	0,8	3,0	2,2	0,2	1,3	1,1			
C ₈	1,2	5,3	4,1	1,7	4,3	2,6	0,9	1,0	0,1			
C ₉	1,2	5,8	4,6	1,6	3,8	2,2	0,8	1,2	0,4			
C ₁₀	0,4	4,5	4,1	0,3	2,4	2,1	0,3	0,4	0,1			
C ₁₁	0,4	2,0	1,6	0,3	1,3	1,0	0,3	0,3	-			
C ₁₂	0,4	0,9	0,5	0,4	0,8	0,4	0,5	0,5	-	3,0	3,2	0,2
C ₁₃	0,5	0,6	0,1	0,4	0,4	0	0,4	0,6	0,2			
C ₁₄	3,0	3,2	0,2	2,4	2,5	0,1	4,2	4,3	0,1	1,5	8,0	0,5
C ₁₅	1,2	1,4	0,2	0,7	1,3	0,6	1,0	1,0	-	2,5	2,7	0,2
C ₁₆	67,5	73,5	5,9	72,3	78,9	5,6	88,2	88,9	0,7	13,2	86,1	6,9

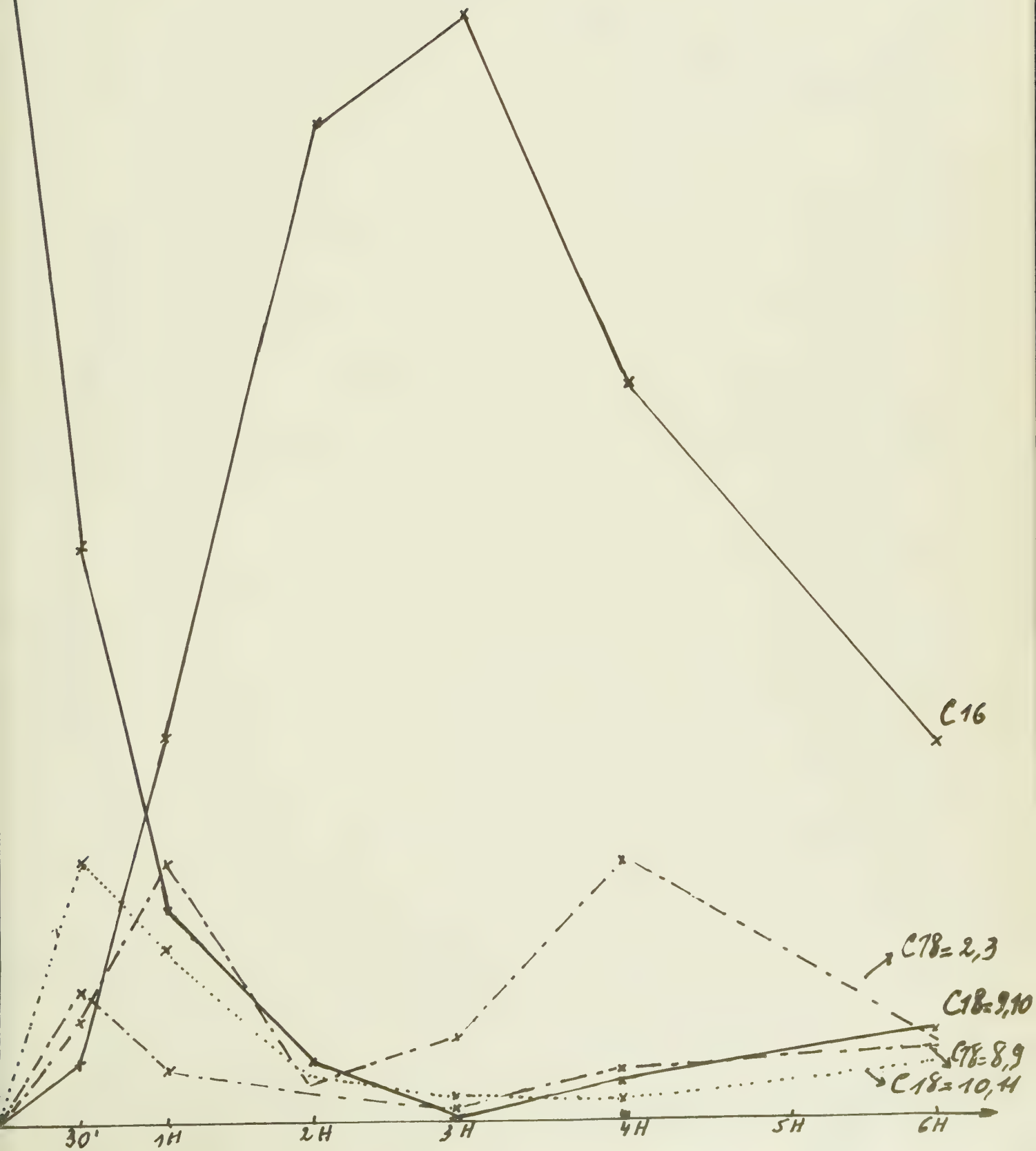
Conclusions des essais avec KOH à 320°

La réaction a donné pour 100 chaînes oléiques de départ :

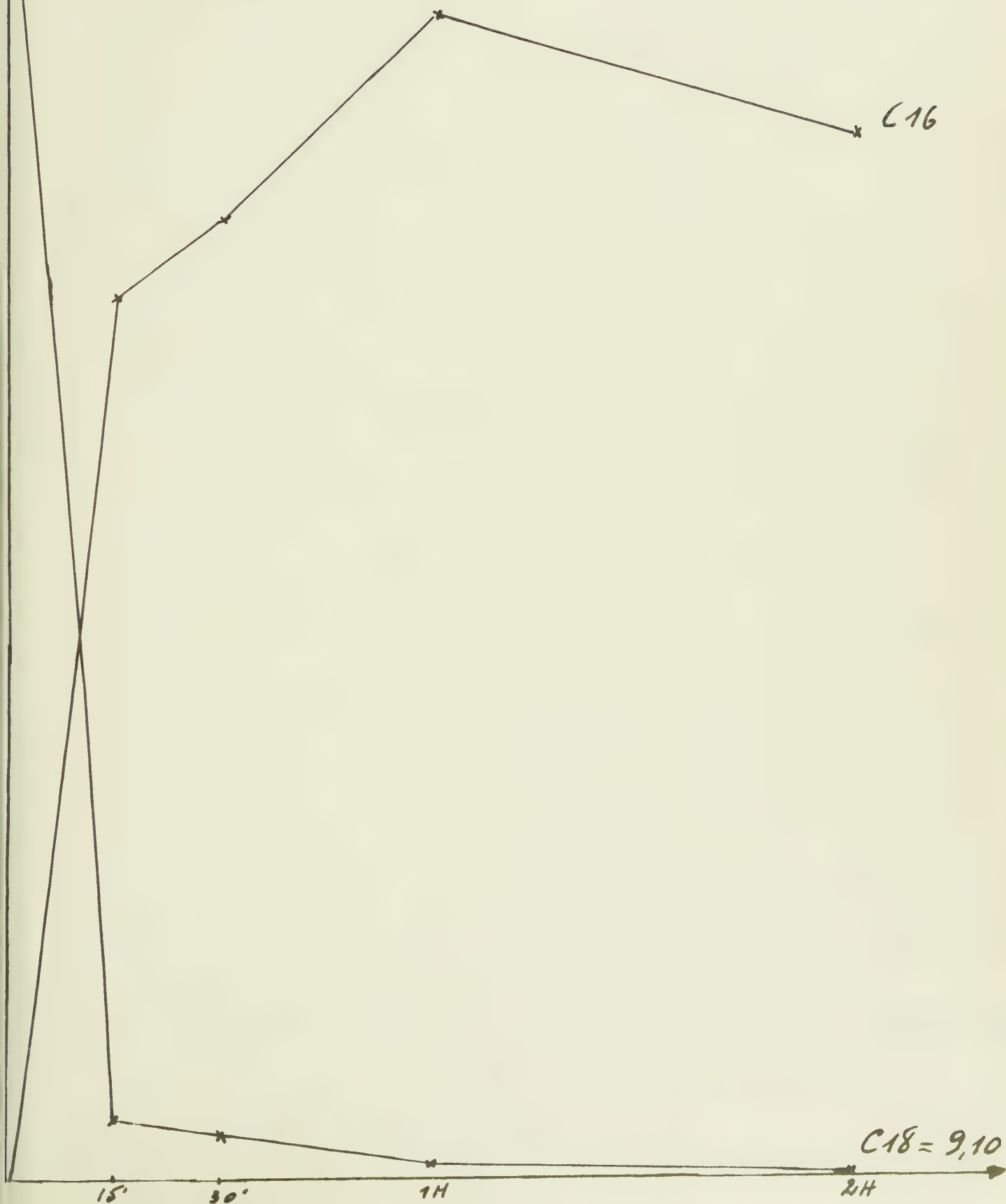
	15'	30'	1 H	2 H
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^7-\text{COOH}$	4,6	2,2	0,4	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^8-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^6-\text{COOH}$	4,1	2,1	0,1	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^6-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^8-\text{COOH}$	4,1	2,6	0,1	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^9-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^5-\text{COOH}$	1,6	1,0	-	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^5-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^9-\text{COOH}$	1,5	2,2	1,1	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{10}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^4-\text{COOH}$	0,5	0,4	-	0,2
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^4-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^{10}-\text{COOH}$	0,5	0,9	0,4	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{11}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^3-\text{COOH}$	0,1	-	0,2	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^3-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^{11}-\text{COOH}$	-	-	-	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}^2)^2-\text{COOH}$	0,2	0,1	0,1	0,5
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{13}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}^2-\text{COOH}$	0,2	0,6	-	0,2
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	5,9	6,6	0,7	6,9
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{COOH}$	67,6	72,3	83,2	79,2
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{13}-\text{COOH}$	1,2	0,7	1,0	2,5
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{COOH}$	3,0	2,4	4,2	7,5
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{11}-\text{COOH}$	0,5	0,4	0,4	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{10}-\text{COOH}$	0,4	0,4	0,5	3,0
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^9-\text{COOH}$	0,4	0,3	0,3	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^8-\text{COOH}$	0,4	0,3	0,3	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^7-\text{COOH}$	1,2	1,6	0,8	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^6-\text{COOH}$	1,2	1,7	0,9	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^5-\text{COOH}$	0,6	0,8	0,2	-
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^4-\text{COOH}$	0,2	0,4	-	-
	100,0	100,0	100,0	100,0



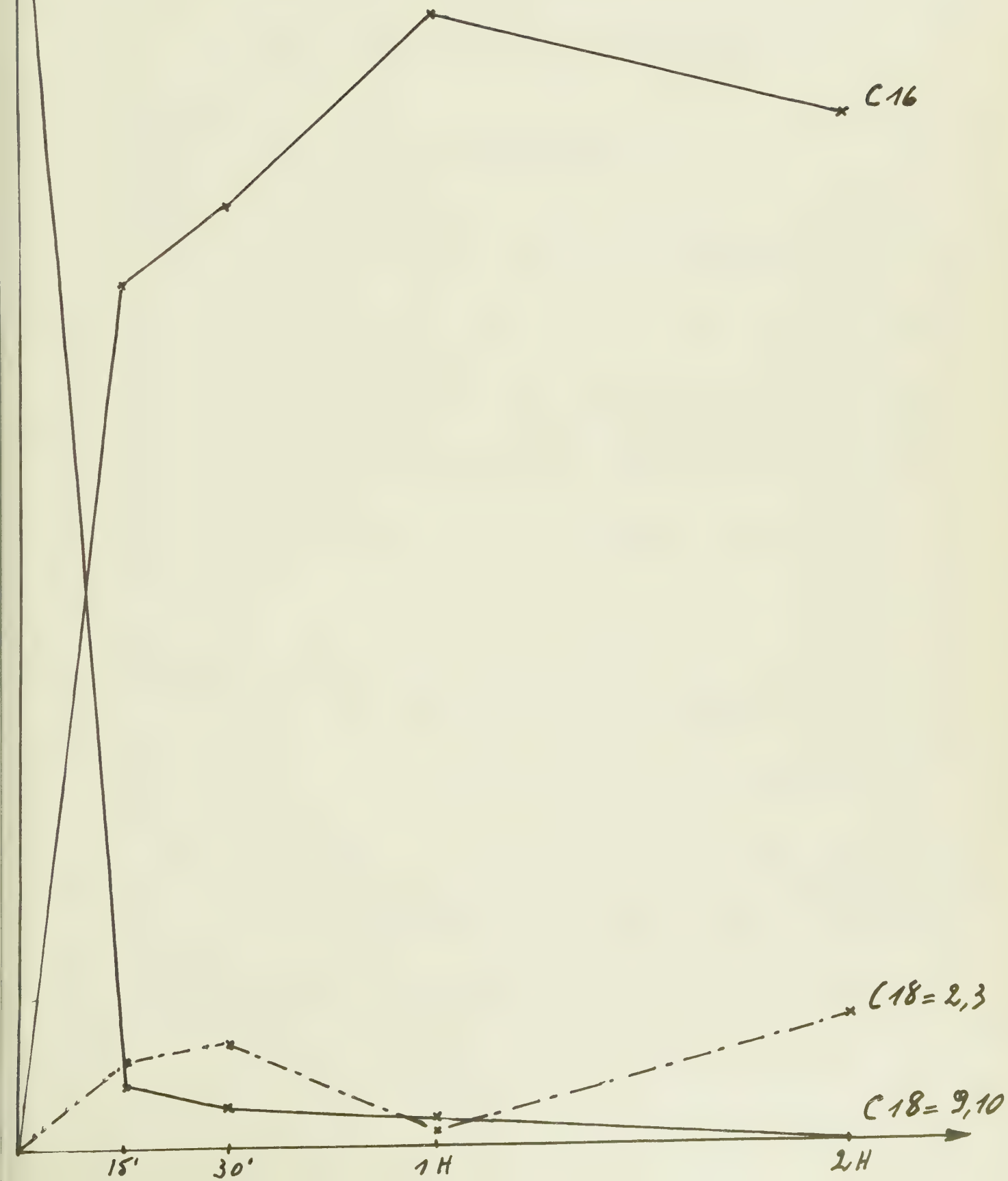
KOH 260°



KOH 320°



KOH 320°



C H A P I T R E V :

=====

Interprétation des résultats expérimentaux.

=====

Ière partie.

Résultats des essais avec KOH à 260° (P.99 à I02)

Produit brut.

Les quantités d'acide oléique et ses isomères diminuent de façon régulière dans les essais de 30', 1 H, 2 H et 3 H où elles atteignent un minimum (9,0%).

Les acides monocarboxyliques formés augmentent pour atteindre également cette fois un maximum après 3 H.

Ensuite, il y a diminution des acides monocarboxyliques formés et les résultats étant exprimés en % entraînent par le calcul une proportion relative d'acide oléique et isomères plus élevée. En réalité, elle ne l'est certainement pas.

Après 6 heures, la présence d'un pic non identifié est constatée entre C_{II} et C_{I2}.

Monoacides de coupure.

Les quantités d'acide pélargonique diminuent régulièrement dans les essais de 30', 1 H, 2 H et 3 H où elles atteignent un minimum (1,2%).

Cette décroissance est accompagnée de la progression correspondante de l'acide palmitique.

Les monoacides de coupure sont formés en réalité des acides monocarboxyliques existant dans le produit brut et des monoacides formés par la coupure de la double liaison déplacée à l'atome de carbone correspondant à ces monoacides.

Il est donc nécessaire de tirer des conclusions suivant les tableaux des P.I04, I05 et I06.

L'examen des acides octadécénoïques pour 100 chaînes oléiques de départ révèle dans les essais à 260° pendant 30', 1 H, 2 H et 3 H. des quantités décroissantes d'acides octadécénoïques inférieurs à l'acide octadécen 9.10 oïque ainsi que des acides supérieurs jusqu'à l'acide octadécen 6.7 oïque (C_{12} de coupure). Cette décroissance est accompagnée d'une augmentation croissante d'acide palmitique.

Après l'essai de 3 heures, l'inverse a lieu. Les acides octadécénoïques voisins de l'acide octadécen 9.10 oïque augmentent et la quantité correspondante d'acide palmitique diminue.

De plus, si dans l'essai de 6 heures, il y a apparition du pic (dans le produit brut) provenant de la dégradation de l'acide palmitique (pic n.id.), il faut toutefois souligner que ce pic est situé non plus accolé au 9e carbone, mais situé entre C_{11} et C_{12} et que dans les acides après coupure oxydante, sa présence n'est plus décelée.

Suivant les quantités d'acides octadécénoïques voisines de l'acide octadécen 9.10 oïque, on constate que la double liaison migre d'abord aux positions voisines. Par contre, dans l'essai de 3 heures, les quantités de ces mêmes acides ont fortement diminué et c'est l'acide octadécen 2.3 oïque qui représente la proportion la plus élevée. La double liaison après avoir migré aux positions voisines s'est donc déplacée vers le groupement carboxyle et précisément à ce moment la quantité d'acide palmitique est la plus élevée. Il y a donc, lorsque la double liaison s'est déplacée jusqu'en 16e C, coupure irréversible.

Résultats des essais avec KOH à 320°

Produit brut

Comme à 260°, la quantité totale acide oléique + isomères diminue régulièrement dans les essais de 15', 30' et 1 h où elle atteint un minimum.

Les acides monocarboxyliques formés augmentent de façon régulière pour atteindre le maximum après 1 h. A ce moment, la quantité d'acide palmitique formée est sensiblement la même que dans l'essai à 260° pendant 3 heures.

La présence d'un pic non identifié n'est pas décelée.

Monoacides de coupure

L'acide télargonique diminue de façon à atteindre un minimum après 1 heure.

La croissance de l'acide palmitique est constatée pour atteindre son maximum dans le même essai.

L'examen du tableau se rapportant à 100 chaînes oléiques de départ montre des quantités d'acides octadécéniques voisines de l'acide octadécén 12.13 ique jusqu'à l'acide octadécén 6.7 ique présentant la même décroissance à partir de l'essai pendant 15' jusqu'à l'essai pendant 1 h. A ce moment également, on voit que les 2 acides se trouvant en quantités les plus élevées sont les acides octadécén 2.3 ique et palmitique.

Après l'essai de 1 heure, comme pour l'essai à 260° pendant 3 heures, l'inverse a lieu.

Donc, suivant les mêmes constatations que dans les essais à 260°, les quantités d'acides octadecénoïques plus élevées de part et d'autre de l'acide octadécen 9.10 oïque dans les essais de 15' et de 30' montrent que la double liaison migre d'abord dans les 2 directions. Les quantités de ces mêmes acides, dans l'essai de 1 heure, diminuent au profit des 2 acides octadécen 2.3 oïque et palmitique ce qui prouve également qu'à ce moment le déplacement a lieu dans une seule direction vers le groupement carboxyle où elle est coupée en position 2-3.

Influence de la durée de la réaction et de la température.

Le temps de réaction est donc un facteur important puisqu'il permet de réaliser les conditions optima du déplacement de la double liaison et ce, pour 2 températures fixées. En outre, il permet ainsi d'éviter des réactions secondaires telles la formation de pic indéterminé et la dégradation de l'acide palmitique.

Si donc, les fusions alcalines sont réalisées à 260° pendant 3 heures ou à 320° pendant 1 heure, on détermine au mieux, les conditions de migration irréversible.

Les fusions réalisées en deça de ces durées de réaction ont démontré un déplacement limité de la double liaison dans 2 directions par rapport à l'acide octadécen 9.10 oïque. Elles sont intéressantes car elles permettent de constater que la migration ne se fait pas dès le début dans la seule direction du groupement carboxyle.

Par contre, les fusions réalisées au delà des durées optima font apparaître des produits étrangers et elles indiquent que les conditions ne sont plus remplies pour l'étude de la réaction de Varrentrapp. De plus, dans un certain nombre de réactions effectuées en dehors des conditions normales de la réaction de Varrentrapp (températures élevées, temps de réactions longs), on constate la formation d'une petite quantité d'acide stéarique.

Etant donné que la réaction de Varrentrapp dégage de l'hydrogène, il est permis de supposer que dans de telles conditions, cet hydrogène peut se fixer sur l'un des acides octadecénoïques.

Il est bien certain qu'il existe d'autres températures et d'autres durées de réaction réunissant les conditions optima déterminées. En dessous de 260° , ces durées seront supérieures à 3 heures et présentent dès lors un intérêt théorique alofs que pratiquement elles représentent un temps de réaction trop long.

Au delà de 320° , on pourrait imaginer de réaliser la réaction pendant des temps moins longs.

Malheureusement, il y a lieu, à de telles températures, à une carbonisation assez prononcée des produits de réaction.

Nous l'avons constaté dans l'essai de 400° pendant 30' (P.54).

De plus, il n'y a pas seulement perte de matière mais comme nous l'avons vu à maintes reprises, formation de produits étrangers à la réaction.

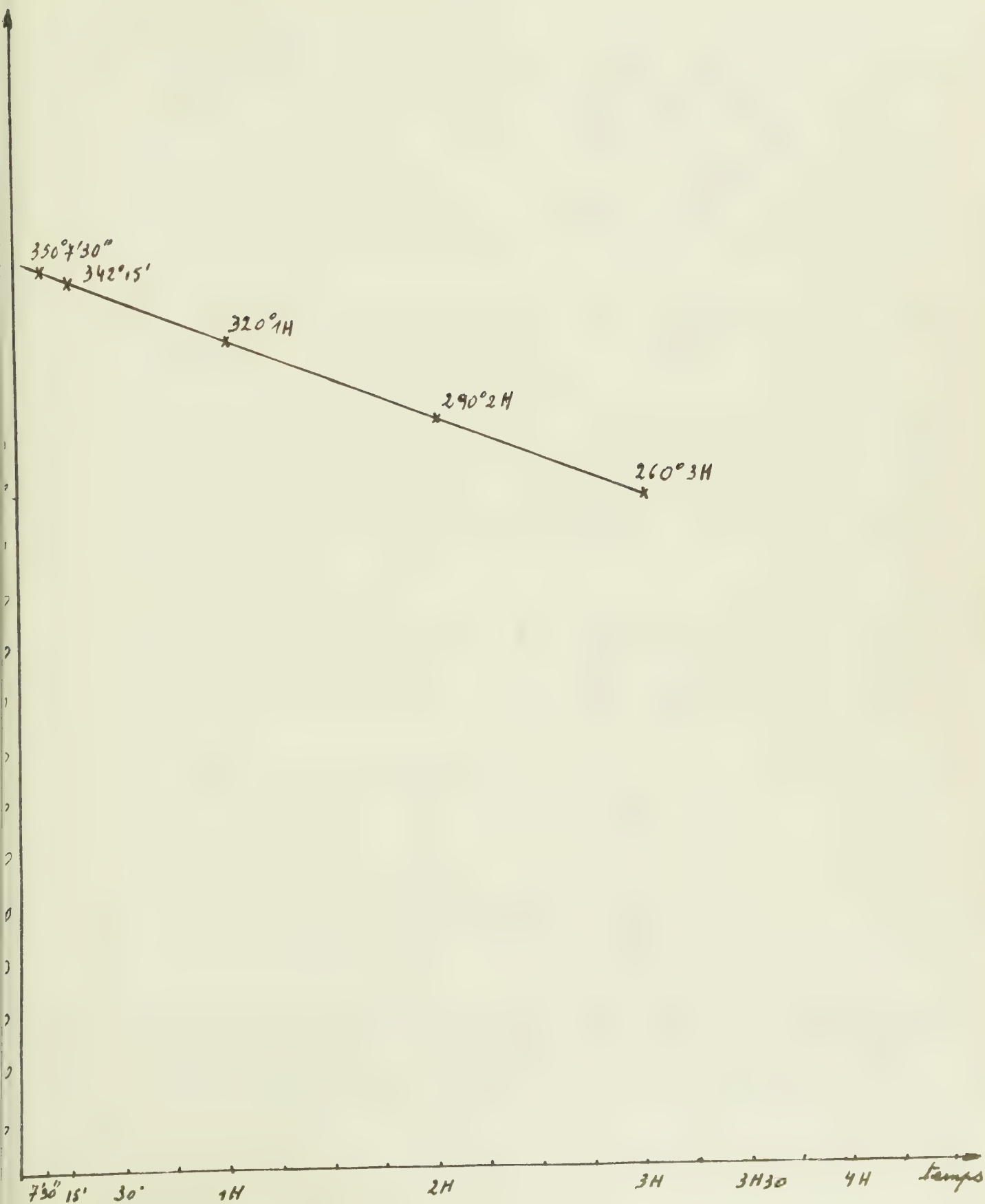
Peut-on extrapoler les conditions d'expérience ? Il serait, en effet, aisé d'imaginer un diagramme avec en abscisse les temps de réaction et en ordonnée les températures.

On pourrait en déduire que si 320° correspond à 1 h et 260° à 3 h, les essais réalisés verront pour des températures supérieures, des temps de réaction correspondants. Les points d'intersection des abscisses et ordonnées étant situés sur une droite. Ainsi, à 342° correspondrait un temps de 15'. Il est bien exact toutefois que 290° correspond un temps de 2 H.

Les essais mentionnés (P.75) le confirment. Suivant le même diagramme, à la température de 346° correspondrait un temps de 7 minutes 30 secondes.

Les essais que nous avons réalisés à 360° et à 400° se verraient donc étrangers à la réaction de Varrontrapp. Cela aussi, nous l'avons établi suivant les résultats décrits précédemment (P. 51, 52, 53 et 54).

Ces constatations sont intéressantes car le diagramme confirme le temps de réaction à 290° et l'inutilité des essais à 360° et 400° .

DIAGRAMME *température - temps*

2ème partie.

Nous avons, à titre accessoire, essayé d'expliquer la formation du pic indéterminé obtenu dans l'essai à 260° pendant 6 heures. Ce pic, ainsi que nous l'avons vu, provient de la fusion alcaline de l'acide palmitique. Il est visible dans l'analyse de l'essai à 260° pendant 6 heures mais il pourrait se former dans d'autres essais à température plus élevée où il serait volatil et par suite non décelé.

Il faut aussi insister sur le fait que sa présence a lieu dans des conditions d'expérience étrangères à la réaction de Varrentrapp suivant les conclusions de la P.II5.

On sait que dans les conditions de températures élevées, les sels des métaux alcalino-terreux se transforment, avec d'excellents rendements, en cétones. Nous nous sommes demandés si cette réaction pouvait se produire, dans une proportion moins élevée, avec les sels des métaux alcalins, ce qui conduirait à l'obtention de produits de décomposition de ces cétones.

Aussi, nous avons pensé étudier quelques fusions alcalines de palmitone, myristone et oléone dans les mêmes conditions que celles adoptées pour les fusions alcalines de l'acide oléique et de l'acide palmitique. La concentration de cétone est de 1 môle pour 8 môles d'alcali.

1) Analyse de la palmitone :

C : 81,70 - 81,78	théorique 82,59
H : 13,71 - 13,64	13,86

2) Analyse de la myristone :

C : 82,60 - 82,56	théorique 82,16
H : 13,82 - 13,59	13,79

Donc, la myristone semble correcte mais la palmitone est impure; toutefois l'examen plus précis des chiffres semble indiquer que celle-ci pourrait être humide (de l'ordre de 1 pour cent d'eau).

Résultats du traitement de la palmitone à 260° pendant 6 heures.

avec NaOH (8 mûles)

avec KOH (8 mûles)

Produit brut

	% en Poids	% en mûles
C ₈	1,3	2,1
C ₉	1,1	1,6
C ₁₀	2,0	2,7
C ₁₁	2,2	2,8
C ₁₂ iso	3,1	3,7
C ₁₂	6,1	7,2
C ₁₃	0,5	0,6
C ₁₄	16,5	17,3
C ₁₅	6,6	6,6
C ₁₅	42,4	40,1
> C ₁₆	18,2	15,3

	% en poids	% en mûles
C ₇	0,4	0,7
C ₈	0,8	1,2
C ₉	0,9	1,3
C ₁₀	1,8	2,4
C ₁₁	2,6	3,3
C ₁₂	4,2	4,9
C ₁₃	4,6	5,0
C ₁₄	17,4	18,0
C ₁₅	13,0	12,8
C ₁₆	52,3	48,8
> C ₁₆	2,0	1,6

Après coupure oxydante

C ₆	1,2	2,1
C ₇	2,4	3,9
C ₈	3,0	4,4
C ₉	3,0	4,0
C ₁₀	5,4	6,7
C ₁₁	4,2	4,9
C ₁₂	8,0	8,6
C ₁₃	6,0	6,0
C ₁₄	15,2	14,5
C ₁₅	9,9	9,0
C ₁₆	41,7	35,9

C ₆	0,6	1,1
C ₇	0,6	1,0
C ₈	0,6	0,9
C ₉	0,6	0,9
C ₁₀	2,9	3,8
C ₁₁	3,6	4,5
C ₁₂	4,8	5,5
C ₁₃	6,0	6,4
C ₁₄	17,6	17,9
C ₁₅	9,6	9,3
C ₁₆	53,1	48,7

Résultats du traitement de la myristone par KOH à 260° pendant 6 h.

Produit brut

	% en poids	en mûles
C _{8iso}	1,8	2,2
C ₈	3,1	3,8
n.id.	48,3	54,2
C ₁₀	2,7	2,8
C ₁₁	4,1	4,0
C ₁₂	13,4	11,9
C ₁₃	9,2	7,7
C ₁₄	13,4	10,6
C ₁₆	4,0	2,8

Le pic non identifié, qui était décelé dans l'analyse du produit brut de la fusion alcaline des acides palmitique et accessoirement myristique puisque ce dernier se forme en quantité plus faible que le premier, apparaît donc également dans l'analyse brut de la fusion alcaline de la myristone. Par contre, sa présence n'est pas constatée dans les fusions alcalines de la palmitone.

L'analyse du produit brut des fusions alcalines des acides palmitique et myristique démontre sa formation respectivement à 7,2 % et à 7,1 %.

Pour l'examen des chiffres ci-dessus, le pic indéterminé représente un peu plus que le triple de l'acide myristique décelé.

Dans la fusion alcaline de l'acide palmitique, il représente un peu plus que le double. Les fusions alcalines de la palmitone et de la myristone avec KOH et NaOH à 320° pendant 2 heures n'ont pas été réalisées, le pic n'apparaissant pas dans ces conditions.

De même, après avoir réalisé la fusion alcaline de l'oléone avec la potasse pendant 6 heures, ce pic indéterminé n'a pas été décelé.

Analyse du produit brut de la fusion alcaline de l'oléone avec KOH.

	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆	C ₁₈	C ₁₈ =
% poids	0,5	0,9	1,3	1,4	1,2	1,2	4,3	1,9	22,0	4,3	42,5	0,7	18,3
% mûles	1,0	1,6	2,1	2,0	1,6	1,5	5,0	2,1	22,9	4,3	40,0	0,6	15,3

La palmitone et l'oléone donnent donc pas fusion alcaline une forte proportion d'acide palmitique. Cette formation n'est pas instantanée et de ce fait on ne peut comparer la dégradation subie par l'acide palmitique lors de ces fusions à celle produit par l'acide palmitique traité pendant 6 heures à 260° avec KOH.

De plus, elles donnent toutes deux un pourcentage d'acide myristique s'élevant à 20% environ tandis que l'acide palmitique dans les mêmes conditions produisait 3,6% de C₁₄.

Remarque.

L'oléone ainsi que l'acide palmitique ont été soumis à la fusion alcaline avec KOH à 217° pendant 4h30.

Les pertes en produits volatils représentent 1,6% pour l'oléone et 3,7% pour l'acide palmitique.

3ème partie-

Le diagramme obtenu P.II5 bis nous a amenés à réaliser la fusion de l'acide oléique pur avec KOH à la température de 342° pendant 15 minutes, à 350° pendant 7'30" et à 217° pendant 4h30.

Comme nous le verrons dans les résultats ci-après, ces essais se sont révélés positifs quant à la reproduction des résultats obtenus à 260° après 3 heures et 320° après 1 heure.

Toutefois pour l'essai à 217° , les résultats obtenus semblent indiquer une limite inférieure de 260° en deça de laquelle la réaction de Varrentrapp n'est pas réalisable.

Ils indiquent en effet que l'on se trouve au début de la réaction.

La faible teneur en C_{I6} en est une preuve supplémentaire.

Nous avons adopté pour les tableaux des résultats donnés pour 100 chaînes oléiques de départ, une disposition améliorée des divers acides en C_{I8} =.

Un travail d'Ackman (22) conclut à la formation de 60% d'acide myristique et environ 5% d'acide palmitique lors de la fusion de l'acide linoléique.

Nous avons réalisé les fusions de cet acide avec 8 mûles de KOH et les résultats obtenus indiquent une formation d'acide myristique variant de 83,7% après 2 heures à 74,9% après 4 heures.

La quantité d'acide palmitique augmente, quant à elle, de 5,0 % à 8,0 %. L'essai de 3 heures donne des chiffres situés entre les quantités obtenues ci-dessus. Tout l'acide linoléique s'est transformé. Ces essais ont été exécutés du fait que l'acide oléique utilisé pour nos premières expériences renfermait 7,7% d'acide linoléique (P.20)

Résultats du traitement par KOH

Produit brut

	342° 15'		350° 7'30"		217° 4h30	
	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles
C ₆			0,2	0,4	0,5	1,1
C ₇	0,3	0,5	0,4	0,7	1,0	2,0
C ₈	0,6	1,0	0,7	1,2	1,5	2,7
C ₉	0,6	0,9	0,8	1,2	1,2	2,0
C ₁₀	0,6	0,9	0,8	1,0	0,4	0,6
C ₁₁	0,3	0,4	0,5	0,7	0,2	0,3
C ₁₂	1,4	1,7	1,5	1,9	0,2	0,2
C ₁₃	-	-	0,8	0,9	-	-
C _{14 iso}	-	-	1,1	1,2	-	-
C ₁₄	9,0	9,8	9,4	10,2	1,5	1,8
C ₁₅	0,6	0,6	1,0	1,1	0,3	0,4
C ₁₆	73,4	72,4	64,8	63,6	2,7	2,9
C ₁₈ =	10,2	9,0	7,2	6,4	88,5	84,0
> C ₁₆	3,0	2,6	10,8	9,5	2,0	2,0

Résultats du traitement par KOH

Monoacides de coupure

	342° I5'		350° 7'30"		217° 4h30	
	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles	% en poids	% en mûles
C ₆			0,7	I,4	I,4	I,9
C ₇	0,3	0,6	0,9	I,6	6,2	7,8
C ₈	0,8	I,4	I,1	I,8	I9,8	22,8
C ₉	0,8	I,3	I,2	I,8	34,4	36,6
C ₁₀	0,9	I,4	I,0	I,4	I3,9	I3,5
C ₁₁	0,4	0,6	0,8	I,6	2,4	2,2
C ₁₂	I,5	2,0	I,8	2,1	0,5	0,4
C ₁₃	-	-	0,8	0,9	-	-
C ₁₄ iso	2,9	3,4	I,7	I,8	-	-
C ₁₄	9,0	10,5	9,5	10,2	2,9	2,2
C ₁₅	0,9	I,0	I,1	I,1	2,0	I,4
C ₁₆	77,5	73,1	67,3	64,6	I6,5	11,2
C ₁₈ =						
> C ₁₆	5,0	4,7	I2,1	10,3	-	-

La réaction a donné pour 100 chaînes oléiques de départ :

(essai 342° 15')

$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^7-\text{COOH}$	0,4
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^8-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^6-\text{COOH}$	0,5
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^6-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^8-\text{COOH}$	0,4
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^9-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^5-\text{COOH}$	0,2
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^5-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^9-\text{COOH}$	0,1
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{10}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^4-\text{COOH}$	0,3
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^4-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^{10}-\text{COOH}$	
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^2-\text{COOH}$	0,7
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{13}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}^2-\text{COOH}$	0,4
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	0,7
$\text{CH}^3(\text{CH}^2)^{14}-\text{COOH}$	72,4
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{13}-\text{COOH}$	0,6
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{COOH}$	9,8
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{10}-\text{COOH}$	1,7
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^9-\text{COOH}$	0,4
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^8-\text{COOH}$	0,9
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^7-\text{COOH}$	0,9
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^6-\text{COOH}$	1,0
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^5-\text{COOH}$	0,5
> I6	4,7
iso	3,4

	100,0

La réaction a donné pour 100 chaînes oléiques de départ :

(essai 350° 7'30")		
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^7-\text{COOH}$		0,6
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^8-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^6-\text{COOH}$	0,4	
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^6-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^8-\text{COOH}$		0,6
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^9-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^5-\text{COOH}$	0,3	
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^5-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^9-\text{COOH}$		0,9
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{10}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^4-\text{COOH}$	0,2	
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^4-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^{10}-\text{COOH}$		1,0
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{11}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^3-\text{COOH}$	-	
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^2-\text{COOH}$	-	
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$		1,0
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{COOH}$	63,6	
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{13}-\text{COOH}$	1,1	
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{COOH}$	10,2	
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{11}-\text{COOH}$	0,9	
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{10}-\text{COOH}$	1,9	
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^9-\text{COOH}$	0,7	
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^8-\text{COOH}$	1,0	
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^7-\text{COOH}$	1,2	
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^6-\text{COOH}$	1,2	
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^5-\text{COOH}$	0,7	
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^4-\text{COOH}$	0,4	
iso	1,8	
> C ₁₆	10,3	

	100,0	

Essai 217° 4h30

La réaction a donné pour 100 chaînes oléiques de départ :

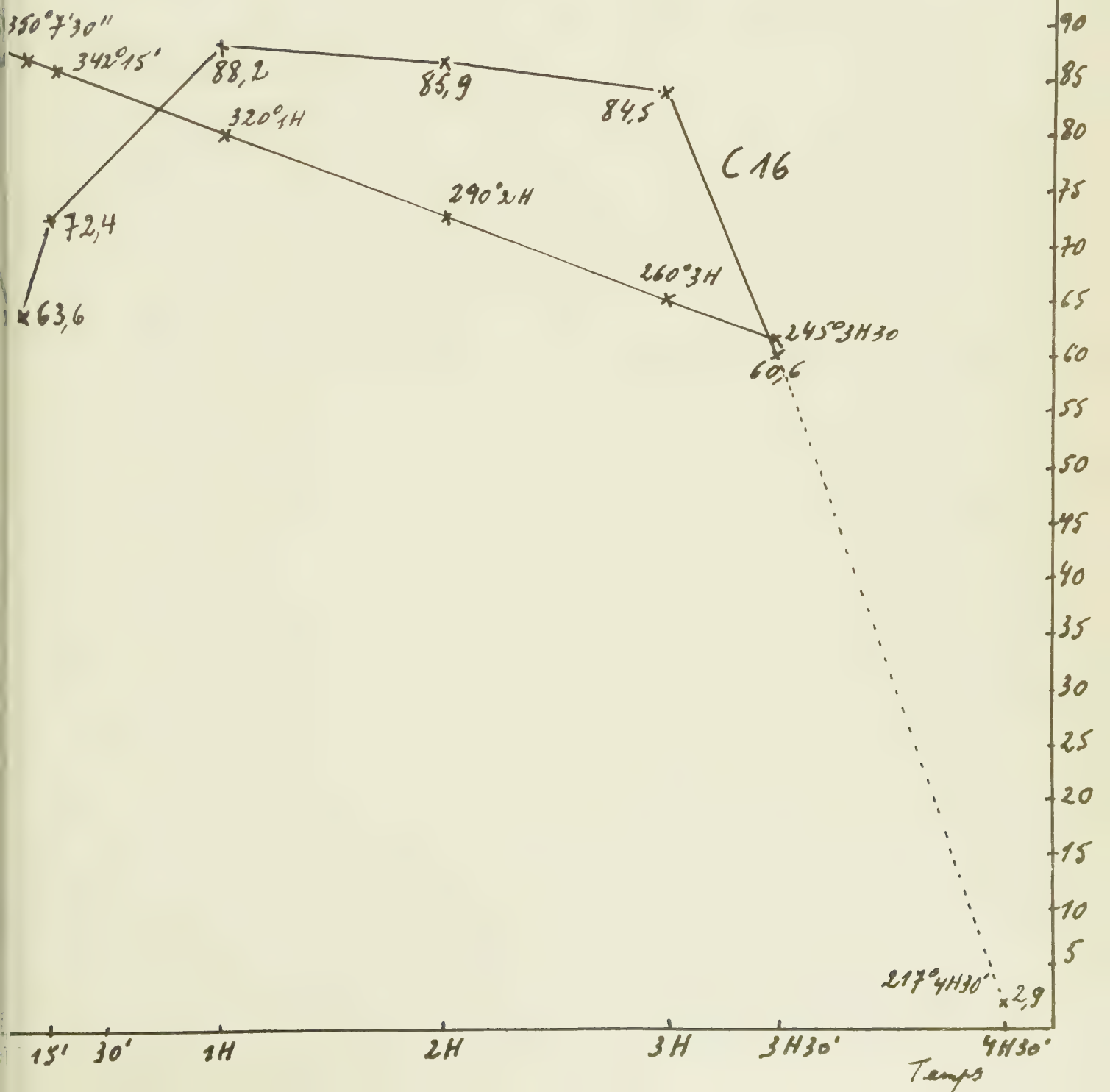
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^7-\text{COOH}$	34,6
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^8-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^6-\text{COOH}$	12,9
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^6-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^8-\text{COOH}$	20,1
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^9-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^5-\text{COOH}$	1,9
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^5-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^9-\text{COOH}$	5,8
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{10}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^4-\text{COOH}$	0,2
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^4-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^{10}-\text{COOH}$	0,8
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}^2)^2-\text{COOH}$	0,4
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{13}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}^2-\text{COOH}$	1,0
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	8,3
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{14}-\text{COOH}$	2,9
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{13}-\text{COOH}$	0,4
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{12}-\text{COOH}$	1,8
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^{10}-\text{COOH}$	0,2
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^9-\text{COOH}$	0,3
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^8-\text{COOH}$	0,6
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^7-\text{COOH}$	2,0
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^6-\text{COOH}$	2,7
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^5-\text{COOH}$	2,0
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^4-\text{COOH}$	1,1

	100,0

Résultats du traitement de l'acide linoléique par KOH à 260°
(1 môle d'acide pour 8 môles d'alcali)

	Produit brut					
	2 H		3 H		4 H	
	% en poids	% en môles	% en poids	% en môles	% en poids	% en môles
C ₆	0,4	0,7	I, I	2,0		
C ₇	0,2	0,3	I,0	I,6		
C ₈	I,4	2, I	I,5	2,3	I,5	2,3
C ₉	0,3	0,4	0,8	I, I	I,3	I,8
C ₁₀	0,5	0,7	0,9	I, I	I,5	I,9
C ₁₁	0,8	I,0	0,9	I, I	I,8	2,2
C _{12 iso}					I,3	I,4
C ₁₂	2,5	2,8	2,5	2,7	3,5	3,9
C ₁₃	2,8	2,9	2, I	2, I	3,5	3,6
C ₁₄	85,0	83,7	80,7	78,5	76,5	74,9
C ₁₅	0,4	0,4				
C ₁₆	5,7	5,0	8,5	7,5	9, I	8,0

CONCENTRATIONS EN ACIDE PALMITIQUE DANS LES CONDITIONS DE LA REACTION DE VARRENTRAPP.



De nombreux essais ont été effectués avec différents catalyseurs. Ces essais ont consisté à chauffer sous atmosphère d'azote, l'oléate de méthyle avec le cuivre, le mélange cuivre-nickel, le mélange cuivre-chrome-manganèse à des températures variant de 100° à 200° durant 30' à 2 heures (0,1% de catalyseur). Le palladium, le nickel Raney, l'hexaméthylphosphortriamide ont également été utilisés.

Ils feront l'objet d'une publication à part.

On peut conclure que la coupure de l'acide oléique en acide palmitique ne se produit qu'à partir de sels alcalins.

L'obtention de dialdéhydes par l'action du trichloracétate de chromyle sur les cyclooléfines (25) nous a amenés à étudier l'action de ce réactif sur l'acide oléique et permis de mettre au point une méthode de coupure oxydante.

La description en est donnée dans la partie expérimentale.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

=====

Varrentrapp a réalisé la transformation de l'acide oléique en acide palmitique par l'utilisation de 3 mûles de potasse pour 1 mûle d'acide oléique en chauffant le mélange à 260°. La durée exacte de la réaction ne fut pas mentionnée.

Wûrtz a décrit un procédé industriel où il constate un rendement de 80% d'acide palmitique en poids. La température est de 260° et il n'y a pas de durée de réaction fixée.

Selon les travaux d'Edmed, les essais aux températures de 250° à 280° donnent les meilleurs résultats en acide palmitique par rapport à une température supérieure. Ici, encore, il n'est pas fait mention de temps de réaction. L'auteur s'attachant surtout à démontrer la formation d'acide oxalique supérieure à l'acide acétique produit à côté de l'acide palmitique, but de la réaction.

Roncero utilise la température optimale de 280° pendant 30 à 60 minutes ce qui implique à première vue que les résultats après 30 minutes sont les mêmes qu'après 1 heure.

Les résultats d'Ackman démontrent que la température de 360° et une durée de réaction de 1 heure donnent le meilleur rendement en acide palmitique.

Les essais réalisés sont fort peu nombreux et les conclusions semblent assez imprécises. Si l'on s'en réfère par exemple au travail publié par Ackman, on voit en effet que l'auteur étudie l'action de la potasse sur plusieurs acides gras dont l'acide oléique et l'auteur n'attache pas une attention particulière à ce dernier. D'ailleurs, ses essais ont lieu à 360° pendant 30', 1 h, 1h30 et 2 h, à 260°, 300°, 320°, 380° pendant 30', à 260° pendant 5 heures et à 360° pendant 1 heure.

Notre étude a porté sur de nombreux essais en essayant d'abord de fixer les conditions optimales de base.

Ces essais ont été réalisés avec la soude d'une part et la potasse d'autre part. Les alcalis ont été utilisés soit à l'état sec soit à l'état dilué pour déterminer l'influence éventuelle de l'eau.

Nous avons également procédé aux essais en milieu aqueux ou non sous la pression de 150 kg/cm² à 260° et à 320°.

Après avoir conclu à la concentration optimale de 8 mûles d'alcali pour 1 mûle d'acide oléique et au choix des fusions alcalines, il est apparu que la pression n'était pas un facteur susceptible de modifier, de façon importante, la réaction.

Les températures extrêmes de 260° et de 320° ont été retenues car nous avons constaté qu'au-delà de 320°, il y avait formation de produits étrangers à la réaction proprement dite.

Ces conditions étant fixées nous avons réalisé les fusions alcalines de l'acide oléique à 260°, 290° et 320° en fonction du temps.

Grâce aux nombreux essais, il nous est apparu que la réaction passait par un maximum pour décroître ensuite.

Ainsi, à 260° après 3 h, à 290° après 2 h et à 320° après 1 h, on atteint précisément ce maximum que la potasse permet d'atteindre plus rapidement que la soude.

Nous avons constaté que les acides monocarboxyliques inférieurs à l'acide palmitique augmentent en fonction de la température et plus particulièrement l'acide myristique.

Ce fait nous a amenés à étudier la fusion alcaline des acides palmitique et myristique.

La dégradation observée pour l'acide palmitique à 260° comme à 320° est de l'ordre de 20% et explique la formation d'acide myristique lors des fusions de l'acide oléique.

La dégradation de l'acide myristique est moins importante à étudier dans le cadre de notre travail puisque sa formation est faible. On constate qu'il donne lieu à la production de 5 à 10% d'acide laurique.

Comme nous l'avons écrit (P.97), l'acide dégradé donne lieu à la plus grande formation de son homologue pair inférieur.

L'emploi d'acide oléique pur ne contenant ni l'acide linoléique ni les acides monocarboxyliques inférieurs permet de confirmer les faits constatés.

De plus, il montre la migration progressive de la double liaison. La double liaison ligre d'abord dans les 2 sens puis se déplace vers le groupement carboxyle pour former presque uniquement deux acides :

l'acide octadecen 2.3 oïque et l'acide palmitique.

La quantité d'acide octadecen 2.3 oïque est alors nettement supérieure à celle des autres acides octadécenoïques et elle représente avec l'acide palmitique environ 90%.

On peut donc déduire que la double liaison a migré jusqu'au groupement carboxyle où elle subit une coupure.

Nous avons également prouvé que pour une température donnée, correspond une durée de réaction fixée non seulement pour réaliser au mieux la réaction de Varrentrapp mais également pour expliquer le déplacement de la double liaison.

Nous avons établi un diagramme température-durée de réaction. Après avoir exprimé les résultats à 260° et 320° , nous avons pu constater que si par interpolation les essais à 290° correspondent bien au temps de 2 h, on pourrait par extrapolation déduire que la température de 342° correspond à une durée de réaction de 15 minutes et 350° à une durée de réaction de 7'30".

L'expérience a effectivement confirmé cette prévision et permet donc de conclure l'importance du temps de réaction pour une température donnée.

En outre, le domaine dans lequel la réaction de Varrentrapp a lieu est précisé.

Le diagramme confirme, en effet, les résultats expérimentaux trouvés à des températures et des temps de réaction trop élevés à savoir qu'il s'agit alors de fusions alcalines d'acide oléique dont les conditions étrangères à la réaction envisagée conduisent à des résultats ne pouvant plus expliquer le déplacement de la double liaison ni la formation optimale d'acide palmitique. Ainsi, au-delà de 350° , la réaction de Varrentrapp ne serait plus réalisable. Ce fait a été confirmé par les essais à 360° et 400° .

C H A P I T R E V I

=====

PARTIE EXPERIMENTALE -

Chromatographie en phase gazeuse

1- Appareillage -

Appareil : F et M : 700

Colonne : longueur 2 mètres
diamètre : 3/8 de pouce
support : chromosorb W 80-100
phase stationnaire : 20% succinate diéthylène glycol
(SDEG)
température de la colonne : 190°
température d'injection : 210°
gaz porteur : azote à 4 kg/cm²

Détecteur : à ionisation de flamme
température : 220°
gaz d'alimentation : mélange air à 1 kg/cm²
hydrogène à 1 kg/cm²

Matériel utilisé-

1. Four à moufle : volume intérieur environ 1000cm³.

Il est relié à une bonbonne d'azote dont le débit est mesuré en intercalant un tube à eau avant l'entrée du gaz dans le four. Le débit est de 3 bulles/seconde.

Le mélange acide oléique-alcali est introduit dans un creuset en porcelaine. L'inconvénient de l'emploi du creuset en porcelaine est la porosité de ce dernier. Il faut donc utiliser un nombre élevé de creusets. Nous avons préféré cette solution pour éviter l'apport éventuel de traces de métaux par l'emploi de creusets en acier inoxydable, alliage de platine ou argent.

Sauf dans les essais réalisés en autoclave, l'eau de réaction ou l'eau apportée par les solutions d'alcalis est évaporée en début de réaction et dans le second cas elle ne sert qu'à assurer directement un lien plus intime entre les réactifs.

On ne peut donc parler, que dans les essais à autoclave, d'une action éventuelle de l'eau puisque dans ce cas, elle reste présente pendant toute la durée de la réaction.

2. Autoclave : spécialement conçu par l'Institut Belge des Hautes Pressions.

La température et la pression peuvent atteindre respectivement 350° et 325 kg/cm². Il ne comporte aucun joint.

Ce réacteur est muni d'un manteau chauffant et placé sur une plaque à agitation magnétique.

Un rhéostat régularise le courant.

La partie supérieure du réacteur est reliée à la source d'azote par l'intermédiaire d'une vanne.

Un thermocouple plonge dans le réacteur. Il est raccordé à un voltmètre gradué en degrés centigrades.

[illegible]

Mise en marche-

Le mélange acide oléique-alcali est introduit dans un godet en pyrex dont les dimensions extérieures épousent parfaitement l'intérieur du réacteur. Après boulonnage de la partie supérieure, on procède à la purge en faisant passer un courant d'azote.

Les vannes d'entrée et de sortie étant alors ouvertes.

Après que tout l'air est expulsé, on chauffe en laissant la vanne de sortie ouverte.

Dès que la température du milieu réactionnel est atteinte, on purge à nouveau la bombe. On ferme la vanne de sortie et établit la pression à atteindre pour l'essai à réaliser.

Analyse des chromatogrammes-

L'identification des pics des chromatogrammes réalisés à température constante est faite par la méthode des droites de James et Martin.

Les esters méthyliques renferment un nombre relativement faible d'esters à courte chaîne et comme leur quantité totale ne dépasse pas en général 5%, le chromatogramme obtenu donne des renseignements satisfaisants.

Toutefois, il nous semble indispensable de faire l'analyse à température programmée.

Pour tous nos essais, l'élévation de température a été de 5° par minute. Ainsi, les pics des acides inférieurs à C₉ peuvent être calculés.

La chromatographie des produits de coupure doit obligatoirement se faire, quant à elle, en programmation car les pics d'acides inférieurs sont beaucoup plus importants.

Nous avons réalisé également les chromatographies des produits de coupure à température constante.

Les 2 chromatogrammes pour un même échantillon constituent un contrôle fort utile.

De plus, lorsque la programmation est arrivée à la température de 180°, l'analyse a lieu à ce moment à la température constante. Les pics sortant à partir de cet instant peuvent être calculés et représentant une droite.

De toute manière, l'établissement de 2 chromatogrammes l'un à température constante et l'autre à température programmée aussi bien pour les échantillons de produit brut que pour les monoacides de coupure nous ont permis une identification très aisée des pics obtenus.

Coupure oxydante des échantillons-

Les coupures oxydantes ont toutes été réalisées par la méthode périodate-permanganate (23), (24).

Nous avons suivi le mode opératoire décrit par Paquot (20).

Exemple : 157,9 mg (0,559 millimôle) d'acide oléique sont dissous dans 37,3 ml de solution d'hydroxyde de sodium (0,09 N (6 équivalents)); ajouter 200ml d'eau et bien agiter dans un flacon de 500ml qui, en préalable, a été balayé par un courant d'azote.

Dans un autre récipient, mélanger 7,9 équivalents de méta-périodate de sodium (94,6ml d'une solution à 1 p.100) et 1 ml de solution de permanganate de potassium 0,1 M.

Cette solution dont le pH est 5,2 est ajoutée à l'oléate de sodium à pH 12 et le volume total complété à 500ml.

Laisser à température ambiante pendant 10 heures (le pH est de 8,7 environ). Arrêter l'oxydation en ajoutant 4 à 5ml d'acide chlorhydrique 5 N et faire passer un courant de gaz sulfureux jusqu'à disparition de la couleur d'iode libre.

Ajouter environ 1 mg de phénolphtaléine solide et rendre la solution alcaline par de l'hydroxyde de potassium 5 N.

Evaporer seulement 20 à 25ml au bain-marie par un courant d'air.

Transvaser quantitativement dans une ampoule à décanter et ajouter de l'acide chlorhydrique 5 N pour libérer les acides. Saturer la solution de chlorure de sodium et extraire à l'oxyde diéthylique. Sécher sur sulfate de sodium.

Le solvant est ensuite évaporé à 30°C sous courant d'air, pour rendre minimum les pertes en acide pélargonique;

les traces d'acide chlorhydrique sont éliminées par la même occasion.

Le résidu est ensuite analysé par les techniques chromatographiques courantes : partage sur acide silicique ou phase gazeuse après transformation en ester méthylique.

Au lieu d'anhydride sulfureux, nous avons utilisé le bisulfite de sodium pour détruire l'excès de réactif oxydant.

La méthode au périodate-permanganate ne demande pas d'appareillage compliqué ni de réactifs coûteux. Elle donne d'excellents résultats.

En ce qui concerne l'ozonolyse, il nous est apparu que la phase aqueuse séparée de la solution d'acide gras dans le dichlorométhane, renfermait après acidification et extraction à l'éther, une quantité importante de diacides.

Produits bruts -

L'échantillon est dissous dans l'eau distillée. La solution est acidifiée par HCl, saturée de NaCl et traitée par l'oxyde diéthylique. L'acide gras obtenu par évaporation de la solution étherée est transformé en ester méthylique.

Transformation en ester méthylique -

Nous avons suivi le mode opératoire décrit par Paquot (21).

Matériel -

Ballon de 100cm³ avec réfrigérant ascendant.
Ampoule à décanter de 250 cm³.

Réactifs -

Méthanol à 99,5 p.100.
Ac. para-toluène sulfonique pur
Ether sulfurique
Solution de carbonate de sodium
Sulfate de sodium anhydre.

Mode opératoire-

Dans le ballon, mettre environ 10g d'acides gras, 50 cm³ de méthanol et 300 mlg d'acide p. toluène sulfonique. Faire bouillir à reflux doux pendant 2 heures.

Distiller au bain-marie la presque totalité du méthanol en excès. Reprendre par 50 à 100ml d'éther et transvaser dans l'ampoule à décanter.

Laver à l'eau pour éliminer le reste du méthanol et le catalyseur, puis avec précaution et à froid, par la solution de carbonate de sodium de façon à éliminer la faible quantité d'acides gras non estérifiés. Eviter une agitation trop énergique causant des émulsions.

Laver enfin à l'eau. Extraire par le chloroforme (50cm³) et eau dans la boule à décanter.

Sécher la solution chloroformée sur sulfate de sodium et évaporer sous vide. Le résidu est repris par le chloroforme et est prêt à la chromatographie en phase gazeuse.

N.B. En réalité, la quantité d'acide gras, à transformer en ester méthylique pour nos essais, était beaucoup plus réduite au départ et au lieu de 10g nous avons travaillé avec 500 mlg d'acide gras.

Coupure oxydante de l'acide oléique par le trichloroacétate de chromyle.

On dissout 2 gouttes d'acide oléique dans 7 gouttes d'acétone sèche dans un Erlenmeyer de 50 cm³.

On ajoute, en agitant continuellement dans la glace, 40 gouttes de solution de trichloroacétate de chromyle dans le tétrachlorure de carbone à raison d' une goutte par minute.

L'agitation se fait en faisant subir à l'Erlenmeyer un mouvement circulaire, le fond du récipient étant en contact permanent avec la glace.

On dissout d'autre part, dans un bécher de 20ml, 0,10g d'acide oxalique anhydre au moyen de 120 gouttes d'acétone. Pour faciliter cette dissolution, on chauffe quelques secondes à 40°.

Cette solution d'acide oxalique dans l'acétone est ajoutée goutte à goutte toujours en agitant l'Erlenmeyer dans la glace.

L'addition se fait en 30 minutes soit à raison de 4 gouttes par minute.

On continue à agiter pendant 15 minutes dans la glace. On évapore sous vide à la température de 20°.

Le résidu de l'évaporation est transformé en ester méthylique puis passé à la chromatographie en phase gazeuse suivant les techniques habituelles.

B I B L I O G R A P H I E

=====

- (1) F. VARRENTRAPP
Ann.Chem. u Pharm., 1840, 35 , 196.
- (2) A. WURTZ
Dictionnaire de chimie pure et appliquée, Hachette Paris,
1873, 3 , 609 .
- (3) J. LEWKOWITSCH
Chemical Technology and Analysis of Oils Fats and Waxes
Warburton . London, 1915, 3 , 233 .
- (4) F. EDMED
J.Chem. Soc. London, 1898, 73 , 627.
- (5) G. WAGNER
Ber., 1888, 21 , 3347 .
- (6) E. FARMER
Trans. Faraday Soc., 1942, 38 , 356 .
- (7) J. BLEKKINGH, H. JANSSEN, J. KEPPLER
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas . 1957, 76 , 35.
- (8) A. RONCERO, F. AYERBE, M. ROMERO
Fette, Seif, Anstr., 1959 , 61 , 900.
- (9) R. ACKMAN, P. LINSTAD, B. WAKEFIELD, B. WEEDON
Tetrahedron 1960, 8 , 221.
- (10) F. WERBER, J. JANSEN, T. GRESHAM
J. Amer. Oil Chem. Soc., 1952, 74 , 532 .
- (11) M. SAYTZEFF ,
J. prakt. Chem., 1888, 37 , 269.
- (12) JEGOROW ,
J. prakt. Chem., 1912, 86 , 539.

- (13) J. LEWKOWITSCH
Chemical Technology and Analysis of Oils Fats and Waxes
Warburton. London, 1915, 1 ,192.
- (14) C. MOORE
J. Soc. Chem. ind. London 1919, 38 ,320.
- (15) T. MILDITCH, M. VIDYANTHI
Proc . Roy. Soc. , London, 1929, A 112 ,552
- (16) R. ALLEN, A. WILKS.
J. Amer. Oil Chem. Soc., 1955, 32 ,400
- (17) C. PAQUOT, R. PERRON, J. DULIEU
Bull. Soc.Chim. France, 1968, 1150
- (18) P. CHULT, F. BOESLING, J. HAUSSE, G. MALET
Helv. Chim. Acta 1926, 9 ,1074
- (19) A. LUTTRINGHAUS, W. REIF
Ang. Chem., 1958, 618 , 221
- (20) C. PAQUOT
Les méthodes analytiques des Lipides simples
C.N.R.S. Paris 1962, 137.
- (21) C. PAQUOT .
Les méthodes analytiques des Lipides simples
C.N.R.S. Paris 1962, 219
- (22) R. ACKMAN, R. DYTHAM, B. WAKEFIELD, B. WEEDON
Tetrahedron 1960, 8 ,239.
- (23) T. KAIMAL et G. LAKSHMINARAYANA
J. Amer. Oil Chem.Soc., 1970, 47 ,193.
- (24) E. JONES , V. DAVISON
J.Amer. Oil Chem.Soc. 1965, 42 ,121.
- (25) H. SCHILDKNECHT, W. FÖTTINGER
Angew. Chem. 1962, 659 , 20

T A B L E D E S M A T I E R E S

=====

Chapitre I

Historique de la reaction de Varrentrapp	
1ère partie : isomérisation par les alcalis	1
Conclusions	8
2ème partie : isomérisation par les catalyseurs	
métalliques	9
Conclusions	13
3ème partie : mécanisme de la réaction de Varrentrapp	14

Chapitre II

Vue d'ensemble sur le travail effectué	
Moyens mis en oeuvre	17
Réalisation des essais	18
Exemple d'un calcul de composition	21

Chapitre III

Résultats expérimentaux obtenus à partir d'acide	
oléique commercial	
Acide oléique chauffé seul	24
Conclusions	26
Action des alcalis en atmosphère d'azote	27
Action des alcalis à l'air atmosphérique	29
Conclusions	31
Action des alcalis dilués ou non à différentes	
concentrations	32
Conclusions	49
Action des alcalis dilués ou non à températures	
supérieures à 320°	51
Conclusions	55

Action des alcalis à l'autoclave	56
Conclusions	60
Fusions en fonction du temps et de la température	61
1) avec la soude	62
2) avec la potasse	71
Conclusions	80

Chapitre IV

Résultats expérimentaux obtenus à partir d'acides saturés d'une part et d'acide oléique pur d'autre part.

Fusions alcalines de l'acide palmitique	89
Fusions alcalines de l'acide myristique	92
Conclusions	95
Fusions alcalines de l'acide oléique pur	98

Chapitre V

Interprétation des résultats expérimentaux	III
Diagramme.	II5 bis
Fusions alcalines de la palmitone, la myristone et l'oléone	II6
Fusions alcalines de l'acide oléique pur déterminées par extrapolation	I20
Fusions alcalines de l'acide linoléique	I26
Action des catalyseurs et plus particulièrement du trichloracétate de chromyle sur l'acide oléique	I27
Conclusions générales	I28

Chapitre VI

Partie expérimentale	I32
Bibliographie.	I40

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Vu et approuvé

Paris, le 31 décembre 1970.

Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Paris

L. GAUTHIER

Vu
et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Paris

R. MALLET

